

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-254132

(43)公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 F 7/027	5 1 3	G 0 3 F 7/027 5 1 3
C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18
33/04		33/04
35/00		35/00
C 0 9 D 4/06		C 0 9 D 4/06
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願平10-43996	(71)出願人	390023674 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウエア州、ウィルミ ントン、マーケット・ストリート 1007
(22)出願日	平成10年(1998) 2月25日	(72)発明者	トーマス ユージン デューバー アメリカ合衆国 19803 デラウエア州 ウィルミントン ハンプトン ロード 312
(31)優先権主張番号	0 8 / 8 0 4 , 6 4 6	(74)代理人	弁理士 谷 義一 (外3名)
(32)優先日	1997年 2月25日		
(33)優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 被膜プリント回路用フレキシブル難燃性光画像形成可能組成物

(57)【要約】

【課題】 プリント配線のための永久保護被覆フィルム、および低粘性下層および仮支持体フィルムと組み合わせた光画像形成可能樹脂組成物層を含む多層光画像形成可能エレメントを製造するための可撓性ある難燃性水処理可能な光画像形成可能樹脂組成物である。

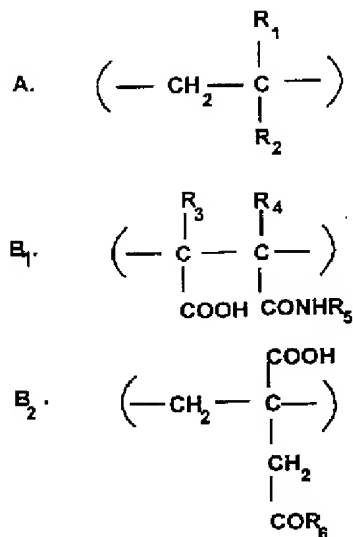
【解決手段】 感光力のある樹脂組成物は優れた水現像性を有し、好適な可撓性、接着性、耐溶剤性、表面硬度、耐熱性、電気絶縁性および難燃性を有する硬化被膜フィルムを提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) (i) 環状臭素化芳香族モノマー、(ii) 少なくとも一つのアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、または非臭素化芳香族モノマーで、ここでのアルキルは、1～20の炭素原子を含有する、および(iii) エチレン不飽和カルボン酸モノマーから形成され、40,000～500,000の重量平均分子量(M_w)を有し、且つ3～50重量%の臭素を含有する臭素化カルボン酸コポリマバイнда;

(b) 少なくとも一つのエチレン不飽和ジカルボン酸無水物および少なくとも一つのエチレン不飽和モノマーから製造されたコポリマと第一級アミンとの反応産物であり、2,000～10,000の重量平均分子量(M_w)を有する非臭素化低分子量コポリマバイндаで、少なくとも一つの構造単位Aおよびカルボキシル基を含む少なくとも一つの付加構造ユニット B_1 および B_2 を含有し、(i) 前記低分子量コポリマバイндаの5～50重量%は、少なくとも一つのカルボキシル基を含有する構造単位 B_1 、 B_2 、またはそれらの組み合わせから製造され;(ii) 前記低分子量コポリマバイндаの50～95重量%は、Aが構造単位 B_1 および B_2 とは異なる構造単位Aから製造され;および(iii) A、 B_1 および B_2 が下記構造を有し:

【化1】



ここで、 R_1 はH、アルキル、またはアリールであり; R_2 はH、 CH_3 、アリール、 $-\text{COOR}_7$ 、 $-\text{CONR}_8$ 、 R_9 、または $-\text{CN}$ であり; R_3 および R_4 は独立して、H、またはアルキルであり; R_5 はアルキル、アリール、または第一級アミノ、第二級アミノ、第三級アミノ、ヒドロキシ、またはエーテル基、またはこれらの組み合わせで置換されたアリールであり; R_6 は $-\text{O}$ 、 $-\text{H}$ 、または NHR_5 であり;および R_7 、 R_8 、および R_9 は独立して、H、アルキル、アリール、または一つまたはそれ以上のヒドロキシ、エステル、ケト、エーテ

ル、またはチオエーテル基で置換されたアリール基であり、上記R基の何れのアルキルも、1～6の炭素原子を含有する;臭素処理されていない低分子量コポリマバイнда;

(c) 0～20重量%の臭素を含有するアクリル酸エステル(acrylated)ウレタンモノマー;

(d) (d) はウレタンモノマー成分ではないという条件付きで、10～80重量%の臭素を含有する臭素化アクリル酸エステルモノマー;

(e) (e) がアクリル酸エステルモノマー成分またはブロック化ポリイソシアネート架橋剤ではないという条件付きで、10～85重量%の臭素を含有する臭素化添加剤;

(f) 光開始剤または光開始剤系;および

(g) 0～30重量%の臭素を含有するブロック化ポリイソシアネート架橋剤、を含み、この組成物中の総臭素含有量は、5～50重量%の範囲にある、フレキシブルプリント配線基板上に、フレキシブル永久保護被膜を形成するのに好適な難燃性光画像形成可能樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1において、組成物の総重量に対して、10～60重量%の臭素化カルボン酸コポリマバイнда(a)、2～15重量%の非臭素化コポリマバイнда(b)、5～30重量%のアクリル酸エステルウレタンモノマー成分(c)、40重量%までの臭素化アクリル酸エステルモノマー(d)、40重量%までの臭素化添加剤(e)、0.01～10重量%の光開始剤系(f)、および2～20重量%のブロック化ポリイソシアネート架橋剤(g)を具備することを特徴とするフレキシブル難燃性光画像形成可能樹脂組成物。

【請求項3】 請求項2において、組成物の総重量に対して、25～45重量%の臭素化カルボン酸コポリマバイнда(a)、3～10重量%の非臭素化コポリマバイнда(b)、8～20重量%のアクリル酸エステルウレタンモノマー成分(c)、10～30重量%までの臭素化アクリル酸エステルモノマー(d)、20重量%までの臭素化添加剤(e)、0.01～5重量%の光開始剤系(f)、および5～15重量%のブロック化ポリイソシアネート架橋剤(g)を具備することを特徴とするフレキシブル難燃性光画像形成可能樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1において、臭素化カルボン酸コポリマバイнда(a)が、コポリマの総重量に対して、5～55重量%の環状臭素化芳香族モノマー(i)、20～92重量%のアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、または非臭素化芳香族モノマー(ii)、および3～25重量%のエチレン不飽和カルボン酸モノマー(iii)からの重合反応生成物であることを特徴とするフレキシブル難燃性光画像形成可能樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フレキシブル(可

撓性)難燃性水処理可能光画像形成可能な樹脂組成物、および加工処理および硬化後もフレキシブルな光画像形成可能エレメントに関する。特に、本発明は、その耐用年数の間、プリント回路の保護のために使用することのできる優れた特性を有する永久保護被膜を形成するためのフレキシブル難燃性水処理可能光画像形成可能な樹脂組成物に関し、さらに、低粘性光画像形成可能な樹脂下層および仮支持膜と組み合わせた前記組成物の層を具備する多層光画像形成可能な部材に関する。

【0002】

【従来の技術】難燃性光画像形成可能な樹脂組成物は、優れた水現像性を有しており、良好な可撓性、接着性、耐溶剤性、表面硬度、耐熱性、電気絶縁性、および接着剤層中に活性難燃化剤を含む可撓性ポリイミド積層体、例えば、ピラックス(Pyralux(登録商標))FRおよびテクラム(Teclam(登録商標))(イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー(E.I. du Pont de Nemours and Company)から商業的に入手可能)、および非粘性ポリイミド積層体におけるアンダーライターズ・ラボラトリー(Underwriters Laboratory)94VTM-O難燃性を有する硬化被膜を得る。

【0003】光重合可能レジスト材料は、例えば、米国特許第3,469,982号および第3,547,730号から知られており、これらには、カバーシートと仮支持体の間に光重合可能層がある形態のサンドイッチ構造のフィルムレジストを開示する。このような最初のフィルムレジストは、例えば、銅基体上に積層され、画像様の露光を受け、有機溶剤または水溶液を用いて現像され、それによって画成されたレジスト層を得ることができるものである。一般に、プリント回路基板の銅基体は、従来の銅張りガラス繊維エポキシ積層基板など、単に数度という限定された可撓性を有する剛性を有する。さらに、最近、プリント回路は、特別の形態または動的機械操作に適合させるために一回または何度折られても折り返されてもよい電子パッケージを形成するために、高可撓性フィルム基板上に形成されている。

【0004】現在、このように製造された所定のレジスト層は、基板上で選択的にエッチングされ、電気メッキされ、またはハンダ処理されることにより形成することが可能である。仮に、ホトレジストがハンダレジストまたはマスクと同様に機能する永久被膜として用いられるなら、特に高い需要がホトレジストにある。この場合において、現像された光重合層は、劣化、接着性損失、または溶融ハンダの内部またはハンダ上に含まれる残留物を蓄積することなく、300℃までの温度に耐えなければならない。今日のプリント回路基板の技術進歩に伴って、ハンダマスクを光画像化することができることが重要である。現在の技術の状態によると、このようなハンダマスクは、基板上に液状組成物をスプレー、塗布またはカレンダーがけすることによって、または基板上に乾

燥膜を積層することによって設けることができる。

【0005】有機溶剤の一般的な環境への悪影響のため、迅速現像できる水性現像可能感光性ポリマ系が、現在、好ましい。酸基、特にカルボキシル基を有する感光性ポリマレジストの使用は、水性処理性を付与することが知られている。しかしながら、これらの基は、その次に続く多くの工程または事態に対して不利である。最初の感光樹脂の場合においては、アルカリエッチングまたは金メッキでレジストの剥離が観察され、ハンダマスクの場合では、十分な耐環境性が得られない場合がある。よく知られている不都合を克服するために、メラミンホルムアルデヒド化合物でのカルボキシル基の変性が知られている(欧州特許第0115354号、および米国特許第4,247,621号)。

【0006】また、その後、無反応性および湿度感応性の化学種に変換されるカルボン酸基を含有するポリマの使用が知られている。米国特許第4,987,054号は、コポリマー構造単位がジカルボン酸の酸/アミドが半々である、酸共重合バイндаを含む、改善した特性が得られる光重合性配合物を開示する。この開示された配合物は、従来の剛性プリント回路基板と共に用いられ、完全に水性のアルカリ水溶液で処理され、貯蔵安定性がある。欧州特許出願EP430,175は、米国特許第4,987,054号と同様の光重合系を開示する。

【0007】国際特許出願WO93/17368および米国特許第5,536,620号は、(a)低分子量アミド酸コポリマーおよび高分子量カルボン酸含有コポリマーからなるコバイнда、(b)アクリル酸エステルウレタンモノマー成分、(c)光開始剤系、および(d)メラミンホルムアルデヒド熱架橋剤を含む、プリント配線用の水処理可能で光画像形成可能な(photo-imageable)永久被膜組成物を開示する。

【0008】米国特許第5,288,589号は、直接プリント配線基板上に積層された層中に両性バイндаを含み、それによって、積層処理全体に亘って改善された接着性を有する永久被膜を提供する一方、貯蔵安定性および配線封入などの他の所望の特性を維持する、二層の光画像形成可能で水処理可能なホトレジストを開示する。

【0009】しかし、上述した従来技術の光画像形成可能組成物は、十分な難燃性を有していない。

【0010】電子工業は、より高速でより信頼性がありコンパクトな装置の方向へ向かっているので、プリント配線分野において、溶融ハンダなどの一般的な製造加工条件に耐え得ることができ、さらに付加的に、確立された政府機関の可燃性基準を満たす、より可撓性のある永久光画像形成可能被膜への要求が増大している。

【0011】

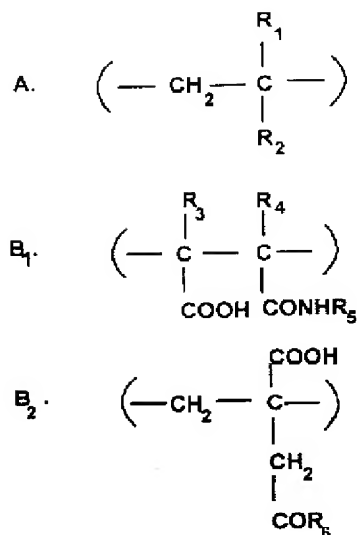
【課題を解決するための手段】本発明は、(a)(i)環状臭素化芳香族モノマー、(ii)少なくとも一つのア

ルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、または非臭素化芳香族モノマーで、ここでのアルキルは、1～20の炭素原子を含有する、および(iii)エチレン不飽和カルボン酸モノマーから形成され、40,000～500,000の重量平均分子量(M_w)を有し、且つ3～50重量%の臭素を含有する臭素化カルボン酸コポリマーバインダ;

(b) 少なくとも一つのエチレン不飽和ジカルボン酸無水物および少なくとも一つのエチレン不飽和モノマーから製造されたコポリマーと第一級アミンとの反応産物であり、2,000～10,000の重量平均分子量(M_w)を有する非臭素化低分子量コポリマーバインダで、少なくとも一つの構造単位Aおよびカルボキシル基を含む少なくとも一つの付加構造ユニット B_1 および B_2 を含有し、(i)前記低分子量コポリマーバインダの5～50重量%は、少なくとも一つのカルボキシル基を含有する構造単位 B_1 、 B_2 、またはそれらの組み合わせから製造され;(ii)前記低分子量コポリマーバインダの50～95重量%は、Aが構造単位 B_1 および B_2 とは異なる構造単位Aから製造され;および(iii) A、 B_1 および B_2 が下記構造を有し:

【0012】

【化2】



【0013】ここで、 R_1 はH、アルキル、またはアリールであり; R_2 はH、 CH_3 、アリール、 $-\text{COOR}_7$ 、 $-\text{CONR}_8$ 、 R_9 、または $-\text{CN}$ であり; R_3 および R_4 は独立して、H、またはアルキルであり; R_5 はアルキル、アリール、または第一級アミノ、第二級アミノ、第三級アミノ、ヒドロキシ、またはエーテル基、またはこれらの組み合わせで置換されたアリールであり; R_6 は $-\text{OH}$ 、または NHR_5 であり;および R_7 、 R_8 、および R_9 は独立して、H、アルキル、アリール、または一つまたはそれ以上のヒドロキシ、エステル、ケト、エーテル、またはチオエーテル基で置換されたアリ

ール基であり、上記R基の何れのアルキルも、1～6の炭素原子を含有する;臭素処理されていない低分子量コポリマーバインダ;

(c) 0～20重量%の臭素を含有するアクリル酸エステル(acrylated)ウレタンモノマー;

(d) (d)はウレタンモノマー成分ではないという条件付きで、10～80重量%の臭素を含有する臭素化アクリル酸エステルモノマー;

(e) (e)がアクリル酸エステルモノマー成分またはブロック化ポリイソシアネート架橋剤ではないという条件付きで、10～85重量%の臭素を含有する臭素化添加剤;

(f) 光開始剤または光開始剤系;および

(g) 0～30重量%の臭素を含有するブロック化ポリイソシアネート架橋剤、を含み、この組成物中の総臭素含有量は、5～50重量%の範囲にある、フレキシブルプリント配線基板上に、フレキシブル永久保護被膜を形成するのに好適な難燃性で光画像形成可能な樹脂組成物に係る。

【0014】他の態様において、本発明は、下記(1)～(3)を具備する、プリント配線基板に接着性があり、硬化後に溶融ハンダに耐性がある可撓性のある難燃性多層光画像形成可能永久被膜エレメントに関する。

【0015】(1)仮支持膜;

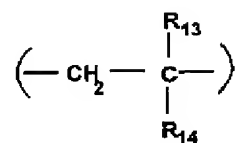
(2)(a')～(d')を具備する光画像形成可能永久被膜組成物の第一の層;

(a')両性バインダ;

(b')下記一般式のコポリマーバインダを含むカルボキシル基

【0016】

【化3】



【0017】 R_{13} はHまたは C_{1-4} のアルキルであり; R_{14} はフェニルまたは $-\text{CO}_2$ 、 R_{15} ;および R_{15} はHまたは C_{1-4} アルキルで一つまたはそれ以上の水酸基に置換されることができるもの;

(c') 少なくとも2つのエチレン不飽和基を含有するモノマー成分;および

(d') 光開始剤または光開始剤系;

(3) 下記(a)～(g)を含み、この組成物中の総臭素量が、5～50重量%の範囲内にある第二の層。

【0018】(a)(i)環状臭素化芳香族モノマー、

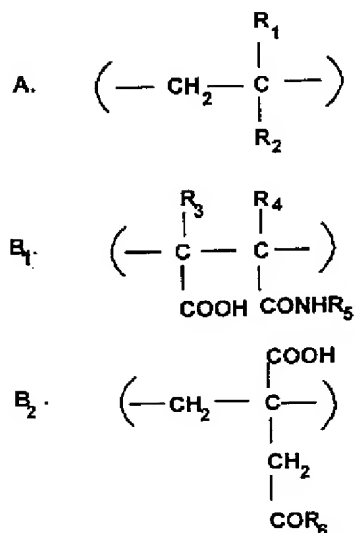
(ii) 少なくとも一つのアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、または非臭素化芳香族モノマーで、ここでのアルキルは、1～20の炭素原子を含有する、および(iii)エチレン不飽和カルボン酸モノマーから

形成され、40,000～500,000の重量平均分子量(M_w)を有し、且つ3～50重量%の臭素を含有する臭素化カルボン酸コポリマーバインダ;

(b) 少なくとも一つのエチレン不飽和ジカルボン酸無水物および少なくとも一つのエチレン不飽和モノマーから製造されたコポリマーと第一級アミンとの反応産物であり、2,000～10,000の重量平均分子量(M_w)を有する非臭素化低分子量コポリマーバインダで、少なくとも一つの構造単位Aおよびカルボキシル基を含む少なくとも一つの付加構造ユニット B_1 および B_2 を含有し、(i) 前記低分子量コポリマーバインダの5～50重量%は、少なくとも一つのカルボキシル基を含有する構造単位 B_1 、 B_2 、またはそれらの組み合わせから製造され;(ii) 前記低分子量コポリマーバインダの50～95重量%は、Aが構造単位 B_1 、 B_2 とは異なる構造単位Aから製造され;および(iii) A、 B_1 、 B_2 が下記構造を有し:

【0019】

【化4】



【0020】ここで、 R_1 はH、アルキル、またはアリールであり; R_2 はH、 CH_3 、アリール、 $-\text{COOR}_7$ 、 $-\text{CONR}_8$ 、 R_9 、または $-\text{CN}$ であり; R_3 および R_4 は独立して、H、またはアルキルであり; R_5 はアルキル、アリール、または第一級アミノ、第二級アミノ、第三級アミノ、ヒドロキシ、またはエーテル基、またはこれらの組み合わせで置換されたアリールであり; R_6 は $-\text{OH}$ 、または NHR_5 であり;および R_7 、 R_8 、および R_9 は独立して、H、アルキル、アリール、または一つまたはそれ以上のヒドロキシ、エステル、ケト、エーテル、またはチオエーテル基で置換されたアリール基であり、上記R基の何れのアルキルも、1～6の炭素原子を含有する;臭素処理されていない低分子量コポリマーバインダ;

(c) 0～20重量%の臭素を含有するアクリル酸エス

テル(acrylated)ウレタンモノマー成;

(d) (d)はウレタンモノマー成分ではないという条件付きで、10～80重量%の臭素を含有する臭素化アクリル酸エステルモノマー;

(e) (e)がアクリル酸エステルモノマー成分またはブロック化ポリイソシアネート架橋剤ではないという条件付きで、10～85重量%の臭素を含有する臭素化添加剤;

(f) 光開始剤または光開始剤系;および

(g) 0～30重量%の臭素を含有するブロック化ポリイソシアネート架橋剤。

【0021】本発明の態様の一つを構成する、難燃性の光画像形成可能樹脂組成物は、以下でさらに詳しく説明する上述の本質的な成分(a)～(g)から構成される。

【0022】(a) 臭素化カルボン酸コポリマーバインダ(Brominated Carboxylic Copolymer Binder)

難燃性光画像形成可能樹脂組成物は、10～60重量%、好ましくは25～45重量%の臭素化カルボン酸コポリマーバインダ(a)を含む。これは、(i)芳香族環上に臭素、および好ましくはエチレン不飽和基で置換された芳香族モノマー単位、(ii)アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、または非臭素化芳香族モノマー単位、および(iii)エチレン不飽和カルボン酸モノマー単位、の重合反応生成物である。各モノマーの適正な選択は、プリント配線用途に有用な難燃性樹脂組成物の製造を可能にする。典型的な環状臭素化芳香族モノマー類は、フェニル核に臭素置換基(モノ、ジ、トリ、テトラ、およびそれらの組み合わせ)を有する、スチレン、メチルスチレン、アルファ-メチルスチレン、アルファ-メチルメチルスチレン、エチルスチレン、またはアルファ-メチルエチルスチレンである。上述のモノマーの混合物、または混合した異性体が用いられてもよい。好ましい環状臭素化芳香族モノマーは、臭素化スチレン、および最も好まれるジブロモスチレンである。

【0023】環状臭素化芳香族モノマー単位は、コポリマーの重量を基準にして、3～50重量%の臭素、好ましくは、5～30重量%の臭素を提供するため、コポリマーの重量を基準にして、5～55重量%、好ましくは、15～40重量%の量で好適に存在する。臭素化カルボン酸コポリマー成分(a)は、光画像形成可能樹脂組成物に、必須の難燃性の特性および改善された硬度および耐薬品性を付与する。

【0024】アルキルアクリレート、またはアルキルメタクリレートモノマー単位の実例は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、イソヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ヘプチルアクリレ

ート、イソヘプチルアクリレート、1-メチルヘプチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、6-メチルヘプチルアクリレート、n-ノニルアクリレート、3,5,5-トリメチルアクリレート、n-デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、および対応するアルキルメタクリレート類、さらに第一、第二、および第三のより高級の他のアルキルアクリレート類およびメタクリレート類で、アルキル基は、1~20、好ましくは、2~10の炭素原子を含有する。非臭素化芳香族モノマーの実例は、スチレン、メチルスチレン、アルファ-メチルスチレン、アルファ-メチルメチルスチレン、エチルスチレン、アルファ-メチルエチルスチレン、ベンジルアクリレート、またはベンジルメタクリレートである。好適なモノマー類は、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、およびスチレンである。アルキル(メタ)アクリレートモノマー、または非臭素化芳香族モノマーは、コポリマーの重量を基準にして、20~92重量%、好ましくは40~75重量%の量で存在する。

【0025】エチレン不飽和モノマー単位の実例は、アルキル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸を含む。好適な酸は、アクリルおよびメタクリル酸である。不飽和カルボン酸モノマーは、コポリマーの重量を基準として、3~25重量%、好ましくは、7~20重量%の量で存在する。

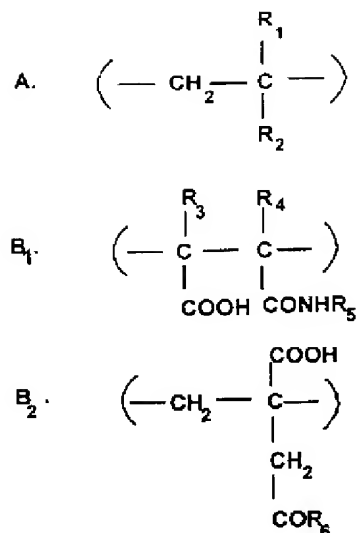
【0026】好適な臭素化カルボン酸コポリマーは、40,000~500,000の範囲の重量平均分子量(M_w)を有する、25重量%ジブromosチレン、59重量%エチルアクリレート、および16重量%アクリル酸のコポリマーである。

【0027】(b) 非臭素化コポリマーバインダ(Non-brominated Copolymer Binder)

非臭素化バインダ(b)は、光画像形成可能組成物の総重量に基づいて、2~15重量%、好ましくは3~10重量%の量で存在し、50~95重量%の、少なくとも一つの構造単位Aと、5~50重量%の、カルボキシル基を含有する少なくとも一つの付加構造単位B₁、B₂、またはそれらの混合物とから製造される低分子量コポリマーバインダからなり、そのA、B₁、B₂は下記構造式を有する：

【0028】

【化5】



【0029】R₁はH、アルキルまたはアリール、好ましくは、またはCH₃であり；R₂はH、CH₃、アリール、-COOR₇、-CONR₈、R₉または-CN、好ましくはアリール、-COOR₇または-CONR₈、R₉であり；R₃およびR₄は独立して、Hまたはアルキルであり；R₅はアルキル、アリールまたは第一級アミノ、第二級アミノ、第三級アミノ、ヒドロキシ、またはエーテル基、またはそれらの混合物で置換されるアリールであり；R₆は-OHまたはNHR₅であり；およびR₇、R₈、およびR₉は独立して、H、アルキル、アリール、または一つまたはそれ以上のヒドロキシ、エステル、ケトン、エーテル、またはチオエーテル基で置換されるアリール、好ましくは、アリール、またはヒドロキシ置換アルキル、またはアリール基であり、上記R基の何れのアリールも1~6の炭素原子を含有する。

【0030】構造単位Aの割合は、50~95重量%、好ましくは65~90重量%であり、構造単位B₁および/またはB₂は、5~50重量%、好ましくは10~35重量%の範囲にある。これらの割合は最終段階のバインダを除外することと理解される。

【0031】隣接するカルボキシルおよびアミド基を含有する低分子量コポリマーバインダは、一つまたはそれ以上のエチレン不飽和ジカルボン酸の直接共重合によって製造することができる。それは、脱水後、構造単位Aを形成する一つまたはそれ以上のモノマーとともに、構造単位B₁および/またはB₂を生成し、共重合によって形成される得られたコポリマーと第一級アミンまたは無水アンモニアとの反応が続く。構造単位B₁、および/またはB₂を形成する、好適なエチレン不飽和ジカルボン酸無水物は、例えば、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、およびシトラコン酸無水物である。コポリマーバインダにおけるエチレン不飽和ジカルボン酸の割合は、5~50重量%、好ましくは10~35重量%の範囲にある。

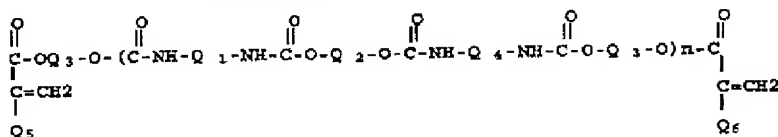
【0032】第一級の脂肪族または芳香族の、任意に置換されたアミンが使用されてもよい。置換基は以下の官能基：第一級アミノ、第二級アミノ、第三級アミノ、ヒドロキシ、エステル、ケト、エーテル、および／またはチオエーテル基とするができる。プロピルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、アミノプロパノール、アミノエタノール、アミノフェノール、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノペンタン、N-メチル-1, 2-ジアミノエタン、N-エチル-1, 2-ジアミノエタン、N, N-ジメチル-1, 2-ジアミノエタン、またはN-(2-ヒドロキシエチル)-1, 2-ジアミノエタンは、好適である。

【0033】コポリマーバインダの構造単位Aを形成する好適なモノマー類は、スチレン、置換スチレン、および不飽和カルボン酸、およびそれらの誘導体、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アミド類、および(メタ)アクリレート類である。メチルメタクリレート、メチルアクリレート、アクリルアミド、エチルアクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、およびスチレンが、好適である。

【0034】エチレン不飽和ジカルボン酸無水物から製造されるコポリマーバインダのアミド酸は、2,000から10,000、好ましくは、3,000~6,000の範囲の重量平均分子量(M_w)を有する。好適な分子量範囲は、分子量範囲の上端部において、低溶解性樹脂をもたらす、第一級、第二級、第三級アミノ置換基を含む脂肪族アミンの使用により、影響される。

【0035】永久被膜が感光プリント(photoprint)される場合、組成物の現像は、コポリマーコバインダ成分(b)が十分な酸性基または他の基を含有して、組成物が水性アルカリ性現像液中で処理可能となることを要求する。組成物から形成される被膜層は、放射線に露出されない部分が除去されるが、露光された部分は、1重量%のナトリウム、または炭酸カリウムを含有する全体水性溶液等の水性アルカリ性液で、40℃で5分間現像する間には、実質的には影響を受けない。

【0036】コバインダ成分(b)は、空気を取り込む



【0040】式中、 Q_1 および Q_4 は、非置換または低級アルキル基によって置換される芳香族基であり、結合要素として低級アルキレン基を含むことができる。 Q_2 および Q_3 はそれぞれ1ないし10の炭素原子を含むことができる。 Q_5 および Q_6 はそれぞれ1ないし3の炭素原子またはHである。さらに、nは少なくとも1である。

【0041】特に好ましいものは、2, 6-トールエンジ

ことなく配線パターンを封入し、水性炭酸塩現像液での高速現像、可撓性、接着性、環境条件に対する耐性、およびアルカリエッチングまたはメッキ液に対する耐性等の最終用途特性を達成することを補助する。

【0037】特に好適な非臭素化コポリマーコバインダ(b)は、イタコン酸無水物、イタコン酸、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、およびn-ブチルアミンと反応したスチレンなどのコポリマーからなり、4,000の重量平均分子量(M_w)を有し、光画像形成可能組成物の2~15重量%、好ましくは3~10重量%だけ存在する。

【0038】(c) アクリル酸エステルウレタンモノマー成分(Acrylated Urethane Monomeric Component)

アクリル酸エステルウレタンモノマー成分(c)は光画像形成可能組成物の必須成分である。なぜなら、該組成物の他の必須成分と正確な比率でもって使用された場合に硬化層の可撓性を高めるとともに脆性を低める。特定の用途におけるウレタン構造の特性(例えば、ガラス転移温度)に対して多くの因子が影響を及ぼし、それによって該ウレタン構造の性能に影響が及ぶことは周知である。そのような因子としては、ジイソシアネートの種類、ジオールの分子量、コジオール(すなわち、短鎖ジオール)、ジオールに対するコジオールの比率、同様に分岐の量、および結果として生じたポリウレタンの分子量が挙げられる。アクリル化後の特性はそれに相応して変化するであろう。適当なアクリル酸エステルウレタンおよび他の必須成分に対するそのような相対物の量を選択することは、永久被覆における可撓性、靱性、および耐薬品性の適切なバランスを得る上で重要である。アクリル酸エステルウレタンは、5ないし30重量%、好ましくは8ないし20重量%の量で存在し、少なくとも一つのアクリレートあるいはメタクリレート基を含有する。アクリル酸エステルウレタンの好ましいタイプは、一般式を有する。

【0039】

【化6】

イソシアネートとヒドロキシエチルアクリレートによって末端キャップ化された末端イソシアネート基を持つポリオールとの反応生成物であるウレタンジアクリレートである。

【0042】(メタ)アクリル酸エステルウレタンもまたジ(メタ)アクリレートおよびトリ(メタ)アクリレートを含むものであってもよく、これらはカルボキシ化されて1ないし50以上の酸価および500ないし50

00の分子量を示す。カルボキシ化ウレタンジ(メタ)アクリレートおよびトリ(メタ)アクリレートは特に有利である。なぜなら塩基性現像液中で、より一層完全な現像を提供するからである。

【0043】光画像形成可能組成物の難燃性を高めるために、1以上の臭素原子を含むアクリル酸エステルウレタンは重量で最大20%の臭素含有量とするのに用いてもよい。臭素かうレタン(メタ)アクリレートとしては、ヒドロキシエチルアクリレートによって末端キャップ化されたジブロモネオペンチルグリコールまたはテトラブロモビスフェノール-Aのビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)とヘキサメチレンジイソシアネートとの反応生成物、あるいはヒドロキシエチルアクリレートによって末端キャップ化されたジブロモネオペンチルグリコールおよびポリオールと脂肪族または芳香族ジイソシアネートとの反応生成物が含まれる。

【0044】(d)臭素化アクリル酸エステルモノマー(Brominated Acrylated Monomer)

光画像形成可能組成物は、該組成物の重量にもとづいて0ないし40重量%、好ましくは10ないし30重量%の臭素化アクリル酸エステルモノマー(d)を含む。少なくとも1つの(メタ)アクリルオイルオキシ基を有し、さらに臭素含有量が10ないし80重量%である。

【0045】臭素含有量が10重量%以上である臭素含有アクリル酸エステルモノマーをしようすることは、優れたアルカリ性現像能を有する難燃性光画像形成可能樹脂の製造を可能とさせ、良好な粘着性、耐溶媒性、耐熱性、現像後の低残留物、および優れた難燃性を呈する硬化被膜を生ずる。

【0046】臭素含有アクリル化モノマー(d)の具体例は以下の通りである。すなわち、テトラブロモビスフェノール-Aのビス(3-メタクリルオイル-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、テトラブロモビスフェノール-Aのビス(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、テトラブロモビスフェノール-Aのビス(2-メタクリルオイルオキシエチル)エーテル、テトラブロモビスフェノール-Aのビス(2-アクリルオイルオキシエチル)エーテル、2-トリブromoフェノキシエチルメタクリレート、2-(2-トリブromoフェノキシエチル)エチルアクリレート、トリブromoフェニルアクリレート、ペンタブロモベンジルアクリレート、ペンタブロモベンジルメタクリレート、トリブromoネオペンチルアクリレート、およびテトラブロモビスフェノール-Aとエピクロヒドリンとからなるジエポキシオリゴマーとアクリル酸またはメタクリル酸との反応生成物で、分子あたり1以上の水酸基を無水コハク酸等の無水物とを反応させる。

【0047】(e)臭素化添加物(Brominated Additive)

難燃性光画像形成可能樹脂組成物は、0ないし40重量

%、好ましくは0ないし20重量%の臭素化添加物

(e)を含む。この臭素化添加物(e)は、難燃性を改善するために10ないし85重量%の臭素を含有する。臭素化添加物(e)は、実質的に非反応性、もしくは好ましくは光画像形成可能組成物の1以上の他の成分と反応してもよい。そのような反応性は、より完全に硬化したマトリックスを提供することができ、それによって最終使用特性を高め、また加速されたあるいは環境条件下で硬化マトリックス内の添加物の移動を防ぐことができる。

【0048】反応性臭素化添加物の例としては、ジエチレングリコールおよびプロピレングリコールとの、あるいはジエチレングリコールおよびエチレングリコールとの3, 4, 5, 6-テトラブromo-1, 2-ベンゼンジカルボン酸混合エステル、テトラブromoフタル無水物のジエステル/エーテルジオール、テトラブromoビスフェノール-Aのビス(2-ヒドロキシエチル)エーテル、2, 2-ビス(ブromoメチル)-3-ブromo-1-ブropanol、2, 2-ビス(ブromoメチル)-1, 3-ブropanジオール、テトラブromoビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルのジ(トリブromoフェノレート)およびそのクエン酸エステル、テトラブromoビスフェノール-A、臭素化ポリ(p-ビニルフェノール)、さらにポリ(ジブromoフェニレンオキシド)が含まれる。

【0049】実質的に非反応性臭素化添加物の例としては、ジ-2-エチルヘキシルテトラブromoフタレートおよびトリス(ジブromoフェニル)ホスフェートが含まれる。

【0050】0ないし40重量%の難燃性臭素化フィラー化合物を光画像形成可能組成物に添加することで難燃性をさらに高めてもよい。難燃性フィラーの例としては、エチレンビス(テトラブromoフタルイミド)、デカブromoジフェニルオキシド、ビス(トリブromoフェノキシ)エタン、ポリ(ペンタブromoベンジルアクリレート)等が含まれる。

【0051】(f)光開始剤系(Photoinitiator System)

光開始剤系(f)は、化学線照射によって活性化された場合にフリーラジカルを直接供給する1以上の開始剤化合物を含む。また、この系は化学線照射によって活性化される増感剤を含むものであってもよく、それによって開始剤化合物がフリーラジカルを供給するようにする。増感剤は近紫外線、可視、および近赤外線スペクトル領域に分光感度特性を広げることでもできる。

【0052】光開始剤系は、0.01ないし10重量%、好ましくは0.01ないし5重量%の光画像形成可能組成物を含む。

【0053】数多くの従来の光開始剤系が当業者に知られており、それらが被覆組成物の他の成分とコンパチブ

ルな関係にあるならば、ここで使用してもよい。ローズベンガル(Rose Bengal) / 2-ジブチルアミノタノール等のレドックス系を含む多数のフリーラジカル発生化合物が有利さのために選択されてもよい。色素増感光重合の有用な議論は、D. F. イートン(D. F. Eaton)の論文("Dye Sensitized Photo-polymerization" by D. F. Eaton in *Adv. in Photochemistry*, Vol. 13, D. H. Volman, G. S. Hammond, and K. Gollinick, eds., Wiley-Interscience, New York, 1986, pp. 427-487)に見い出すことができる。

【0054】光開始剤に有用な増感剤としては、メチレンブルーや、米国特許第3,554,753号、第3,563,750号、第3,563,751号、第3,647,467号、第3,652,275号、第4,162,162号、第4,268,667号、第4,351,893号、第4,454,218号、第4,535,052号、および第4,565,769号に開示されたものが挙げられる。増感剤の好ましい群としては、バウム(Baum)らの米国特許第3,652,275号に開示されたビス(p-ジアルキルアミノベンジルイデン)ケトンや、デューバー(Dueber)の米国特許第4,162,162号に開示されたアリールイデンアリールケトンが挙げられる。

【0055】好ましい光開始剤系は、米国特許第3,479,185号、第3,784,557号、第4,311,783号、および第4,622,286号に開示されたような、連鎖移動剤、または水素供与体と組み合わせた2,4,5-トリフェニルイミダゾリル二量体が挙げられる。好ましいヘキサリール-ビイミダゾール(HABI)は2-o-クロロ置換ヘキサフェニル-ビイミダゾールであり、フェニル・ラジカル上の他の位置は非置換またはクロロ、メチル、あるいはメトキシで置換されている。もっとも好ましい開始剤は、o-C1-HABI、すなわち、1,1'-イミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-イミダゾール二量体である。

【0056】フォトポリマー組成物において連鎖移動剤として機能する水素供与体化合物は、種々の化合物、例えば(a)エーテル、(b)エステル、(c)アルコール、(d)アリル水素またはベンジル水素、(e)アセタール、(f)アルデヒド、および(g)アミド(マクララン(MacLachlan)米国特許第3,390,996号の段落12、18~58行目に開示されている)と同様に、2-メルカプトベンゾキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール等が挙げられる。ビイミダゾール型のイニシエータおよびN-ビニルカルバゾールの両方を含む系において使用される適当な水素供与体化合物は、5-クロロ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、1H-1,2,

4-トリアゾール-3-チオール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール、1-ドデカンチオール、およびそれらの混合物である。

【0057】光開始剤および増感剤の特に好ましいクラスは、ベンゾフェノン、ミヒラーのケトン、p-ジアルキルアミノベンズアルデヒド、p-ジアルキルアミノベンゾエートアルキルエステル、多核性のキノン、チオキサントン、ヘキサリールビイミダゾール、シクロヘキサジエノン、ベンゾイン、ベンゾインジアルキルエーテル、またはそれらの組み合わせでアルキルに1ないし4つの炭素原子が含まれる。

【0058】(g) ブロック化ポリイソシアネート架橋剤(Blocked Polyisocyanate Crosslinking Agent)

光画像形成可能組成物は一般に積層によってあるいは溶液から基板に設ける。これらのプロセスにおいて、組成物は、例えば積層操作の過程で、あるいは溶液からの塗布後に溶媒を蒸発させる過程で、加熱される。光重合(photostructuring)前であっても部分的な架橋形成が生じ、画像品質に欠陥をもたらす。したがって、光画像形成可能組成物の所望の特性は、この加熱処理によって可能な限り最小の架橋を行うことである。一方、組成物を塗布および現像後適当な温度でもって急速に硬化させ、高スループットを得るとともにエネルギー・コストをセーブする。

【0059】本発明によれば、加熱によって活性化される架橋剤が使用される。この架橋剤は反応性官能基によって架橋する。反応性官能基としては、例えばヒドロキシル、カルボキシル、アミド、およびアミン基が挙げられ、これらは共重合体バインダ組成物に存在し、他の成分は感光性被覆組成物に存在する。適当な架橋が存在することで、熔融ハンダ温度に耐えることが可能となり、さらに最終用途製品に必要とされる耐薬品性、あるいは他の機械的および化学的特性が改善される。

【0060】好ましい架橋剤は、劈開温度が少なくとも100℃であるブロック化ポリイソシアネート、またはこの種のポリイソシアネートの混合物である。この記述のコンテキストから、これはブロック化ポリイソシアネート基の少なくとも半分が少なくとも100℃の温度で脱ブロック化し、それによって光画像形成可能組成物の他の成分のイソシアネート反応性官能基との反応に供されるブロック化ポリイソシアネートを意味するものと理解される。

【0061】ブロック化成分がベースとなるポリイソシアネートは、少なくとも2つ、好ましくは2ないし4のイソシアネート基を持つ任意の脂肪族、脂環式、芳香族、またはアリール脂肪族化合物であってもよい。また、イソシアネート基に対して非活性の置換基、例えばアルキルまたはアルコキシ基をさらに有するものであってもよい。

【0062】それらは、例えば、以下の化合物を含む。すなわち、2, 4-ジイソシアネートトルエン、およびその2, 6-ジイソシアネートトルエンとの工業銘柄混合物、1, 5-ジイソシアネートフタレン、1, 4-ジイソシアネートナフタレン、4, 4'-ジイソシアネートジフェニルメタン、および種々のジイソシアネートジフェニルメタン（例えば、4, 4'-および2, 4'-異性体）、ジイソシアネート-m-キシレン、N, N'-ジ(4-メチル-3-イソシアネートフェニル)ウレア、1, 6-ジイソシアネートヘキサン、1, 12-ジイソシアネートドデカン、3, 3, 5-トリメチル-1-イソシアネートメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート）、トリメチル-1, 6-ジイソシアネートヘキサン、1-メチル-2, 4-ジイソシアネートシクロヘキサン、トリスイソシアネートトリフェニルメタンおよび、4, 4'-ジイソシアネートジシクロヘキシルメタンが挙げられる。

【0063】ポリイソシアネートを、種々のラジカルによってブロックしてもよい。適当なブロッキング成分の例としてはベータ・ジカルボニル化合物が挙げられ、例えばマロネート、アセトアセテートまたは2, 4-ペンタンジオン、またはヒドロキサメート、トリアゾール、イミダゾール、テトラヒドロピリミジン、ラクタム、オキシム、ケトキシム、低分子重量アルコール、またはフェノールまたはチオフェノールである。

【0064】ブロック化ポリイソシアネートは、ウレタン化、カルボジイミド化、ビウレット化、または二量化または三量化ポリイソシアネート、イソシアヌレート環を含む三量体、ビス環状ウレア化合物、高分子イソシアネート、2以上のジイソシアネートからなる共重合体、または少なくとも100℃が劈開温度である限り、100℃未満で不活性となるポリイソシアネートの他の形状が含まれる。それらの例は、ウレタン化4, 4'-ジイソシアネートジフェニルメタン、カルボジイミド化4, 4'-ジイソシアネートジフェニルメタン、2, 4-ジイソシアネートトルエンのウレトジオン(uretdione)、ジイソシアネートトルエンの三量体、N, N', N"-トリ(6-イソシアネートヘキシル)-ビウレット、イソホロンジイソシアネート、三量化(trimeric)ヘキサンジイソシアネート、三量化ドデカンジイソシアネート、アジボイルビス(プロピレンウレア)、およびアゼラオイル(azelaoyl)ビス(プロピレンウレア)である。

【0065】好ましいブロック化ポリイソシアネートの劈開温度は100℃から200℃である。特に好ましくは、メチルエチルケトキシムブロック化1, 6-ジイソシアネートヘキサン三量体、メチルエチルケトキシムブロック化イソホロンジイソシアネート、および1, 6-ジイソシアネートヘキサンまたはその三量体とメチルエチルケトキシムによってブロックされたテトラプロモビスフェノール-Aのビス(2-ヒドロキシエチルエーテ

ル)との反応生成物であり、光画像形成可能組成物の重量にもとづいて2ないし20重量%、好ましくは5ないし15重量%の量で存在し、さらに該組成物の難燃性を改善するために重量で最大30%の臭素を含有する。

【0066】メラミンホルムアルデヒド架橋剤を用いて硬化した光画像形成可能組成物と比較すると、本発明の光画像形成可能被覆組成物は驚くべきことに伸び率が高く、またより低い硬化温度で良好な耐薬品性を示すことによって区別される。また、硬化被覆は硬化後の可撓性を保持する。他の架橋剤、例えばメラミンホルムアルデヒド架橋剤を使用することができるけれども、硬化後に同一の可撓性を得る上で必要とされる硬化温度はよりいっそう高く、しばしばこの可撓性が冷却および/または乾燥条件下でエージングしている間に損なわれることがある。積層材料の安定性を保つために、硬化温度は可能な限り約100℃に下げべきである。なぜなら、可撓性回路はより高い温度でよりいっそう歪みを生ずるからである。

【0067】フィラー(Fillers)

本発明の水処理性、感光性被覆組成物は、任意にプレフォームされた高分子エラストマー成分を有機フィラーとして含むものであってもよい。このエラストマー成分は、一般に水処理性被覆組成物中において分離マイクロフェーズとして存在する。一般に、そのような有機成分は実質的に酸性基を含まず、そのため水性のアルカリ現像溶液に対して不溶である。しかし、永久被覆組成物および水性アルカリ現像溶液における分散性は、そのような現像にとって改善が必要であるならば、有機フィラー成分中に十分な量のカルボン酸基を取り込むことによって改善されよう。

【0068】多くのエラストマーが光画像形成可能組成物に使用可能ではあるけれども、ポリ(メチルメタクリレート-co-ブタジエン-co-スチレン)が好ましい。使用可能な他の有機フィラーとしては、可撓性合成ポリマーおよびゴム、例えばブタジエン-co-アクリロニトリル、アクリロニトリル-co-ブタジエン-co-スチレン、メタクリレート-co-アクリロニトリル-co-ブタジエン-co-スチレンコポリマー、およびスチレン-co-ブタジエン-co-スチレン、スチレン-co-イソプレン-co-スチレンブロックコポリマー；飽和ポリウレタン；ポリ(メチルメタクリレート-co-ブチルアクリレート)；その他が挙げられる。有機フィラー成分の別の例としては、ジェー・グラント(J. Grant)編集“ハックス・ケミカル・ディクショナリ(Hack's Chemical Dictionary)”(第4版、マクグロウヒル出版社(MacGraw-Hill Book Company)、1972年)の第232頁に定められた従来のエラストマーが含まれる。

【0069】光画像形成可能組成物は、最終用途または加工の際に要求される機械的あるいは化学的特性を修飾

するために他の有機フィラーまたは無機微粒子を含むものであってもよい。適当なフィラーとしては、米国特許第2,760,863号に開示されているように本質的に透明な有機または無機の補強剤、例えば有機親和性シリカベントナイト、シリカ、および粒径が0.4ミクロン未満の粉末ガラス；米国特許第3,252,615号に開示されているような無機チキソトロップ物質、例えばペーナイトアルミナ、ベントナイトのような高度に揺変性（チキソロピック）したシリケートオキシドと0.5%混合金属酸化物とともに99.5%のシリカを含む微細チキソトロップゲルとからなるクレイ混合物；米国特許第3,754,920号に開示されたような微結晶増粘剤、例えば微結晶セルローズおよび微結晶シリカ、クレイ、アルミナ、ベントナイト、カロナイト、アタパルタイト、およびモンモリロナイト；米国特許第3,891,441号に開示されたような粒径が0.5ないし10ミクロンの微粉末、例えばシリコンオキシド、酸化ケイ素、酸化亜鉛、および他の市販されている色素；さらに、欧州特許出願第87113013.4号に開示されたようなバインダ結合透明無機粒子、例えばケイ酸マグネシウム（タルク）、ケイ酸アルミニウム（クレイ）、炭酸カルシウム、およびアルミナが挙げられる。一般に、フィラーは化学線に対して透過性を有し、現像の際に逆効果が生じないようにする。光画像形成可能組成物におけるその機能に応じて、フィラーはコロイド状であってよく、あるいは平均粒径が直径で0.5ミクロン以上であってもよい。

【0070】定着剤(Adhesion Promotor)

光画像形成可能組成物はヘテロ環式化合物またはメルカプタン化合物を含有するものであってもよく、それによって処理過程あるいは最終用途製品において金属回路パターンに対する被覆の粘着性を改善する。適当な定着剤としては、例えばハーリー(Hurly)らの米国特許第3,622,334号、ジョンズ(Jones)の米国特許第3,645,772号、およびウィード(Weed)の米国特許第4,710,262号に開示されているようなヘテロ環である。好ましい定着剤としては、ベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、1-クロロトリアゾール、1-カルボキシーベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシーベンゾトリアゾール、2-メルカプトベンゾキサゾール、1H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール、5-アミノ-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、およびメルカプトベンズイミダゾールが挙げられる。

【0071】他の成分(Other Components)

フォトリソマー組成物に従来添加された他の化合物もまた膜の物理的特性を修飾するために光画像形成可能組成物に存在してもよい。そのような化合物としては、熱安定剤、染料および色素のような着色剤、被覆助剤、湿潤剤、剥離剤等が挙げられる。

【0072】永久被覆組成物に使用可能な熱重合阻害剤は、イラガノクス(Irganox(登録商標))1010、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、およびアルキルおよびアリール置換ヒドロキノンおよびキノン、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、樹脂酸銅、ナフチルアミン、ベータ・ナフトール、塩化第一銅、2-6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、フェノチアジン、p-トルキノンをおよびクロラニルである。また、熱重合阻害剤として有用なものは、米国特許第4,168,982号に開示されているニトロソ化合物である。

【0073】種々の染料および色素を添加してレジスト・イメージの視覚性を高めてもよい。しかし、任意の着色剤は使用される化学線に対して好ましくは透過性とすべきである。

【0074】本発明の光画像形成可能組成物もまた非臭素化難燃剤または相乗剤、例えばジエチレンN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチルホスホネート、ガンマージプロパノールイソブチルホスファインオキシド、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、ポリ(アリールオキシホスファジン)、およびトリ(イソプロピルフェニル)ホスフェートを含むことができる。

【0075】適度な難燃性を達成するために、臭素化合物に添加した場合に相乗的難燃剤として知られている酸化アンチモンをある分量添加する。任意の酸化アンチモンを使用することができ、好ましくはコロイド状分散としてである。

【0076】本発明の光画像形成可能組成物もまた、沸点が通常の大気圧で約100℃で、光開始付加重合でもって高ポリマーを形成することが可能な非臭素化、非ガス状のエチレン的に不飽和な化合物、例えばモノまたは多官能価アクリレートまたはメタクリレートである。所定の特性を最適化するのに使用可能な適当なモノマーは、t-ブチルアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、デカメチレングリコールジアクリレート、デカメチレングリコールジメタクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエルスリトールトリアクリレート、ポリオキシエチレート化トリメチロールプロパントリアクリレート、およびトリメタクリレートおよび米国特許第3,380,831号に開示された同様の化合物、2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジアクリレート

ト、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、2, 2-ジ- (p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシエチレン-2, 2-ジ- (p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジメタクリレート、ビスフェノール-Aのビス(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノール-Aのビス(2-メタクリルオキシエチル)エーテル、1, 4-ブタンジオールのビス(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ジフェノール酸のビス(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシプロピレントリメチロールプロパントリアクリレート(462)、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、1, 3-プロパンジオールジメタクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタクリレート、2, 2, 4-トリメチル1, 3-ペンタンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、1-フェニルエチレン-1, 2-ジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、ジアリルフマレート、スチレン、1, 4-ベンゼンジオールジメタクリレート、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、および1, 3, 5-トリイソプロペニルベンゼン。モノマーのクラスはアルキレンまたはポリアルキレングリコールジアクリレートであり、これらは2ないし15炭素数のアルキレングリコールまたは1ないし10のエーテル結合のポリアルキレンエーテルグリコールであり、さらに米国特許第2, 927, 022号に開示されたもので、例えば末端結合として特に存在する場合に複数の付加重合エチレン結合を持つものである。少なくとも一つ、好ましくはほとんどのそのような結合が二重結合炭素と結合しており、炭素に対して二重結合した炭素およびそのような窒素、酸素、および硫黄のようなヘテロ原子に対して二重結合した炭素が含まれる。また、好ましくはエチレン的に不飽和な基、特にビニリデン基がエステルまたはアミド構造に結合しているものである。

【0077】上記した必須成分(a)ないし(g)にもとづいて、好ましい難燃剤、光画像形成可能樹脂組成物は、(a)25重量%のジプロモスチレン、59重量%のエチルアクリレート、および16重量%のアクリル酸からなり、分子量(M_w)が40, 000ないし50, 000、重量あたりの臭素含有量が5ないし30%である25ないし45重量%の共重合体；(b)イタコン酸無水物、イタコン酸、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、およびスチレンからなり、n-ブチレンと反応した M_w が4, 000の共重合体；(c)2, 6-トルエンジイソシアネートとポリオールとの反応から誘導され、ヒドロキシエチルアクリレートによって末

端キャップ化された8ないし20重量%のウレタンジアクリレート；(d)テトラブプロモビスフェノール-Aジグリシジルエーテルとアクリル酸との反応から誘導され、重量で10ないし80%の臭素を含有する10ないし30重量%の臭素化エポキシジアクリレート；(e)3, 4, 5, 6-テトラブプロモ-1, 2-ベンゼンジカルボン酸とジエチレングリコールおよびプロピレングリコールとからなり、重量で10ないし85%の臭素を含有する0ないし20重量%の反応性混合ジエステル；(f)0.01ないし10重量%の光開始剤系；および(g)5ないし15重量%のメチルケトキシムブロック化1, 6-ジイソシアネートヘキサ三量体架橋剤からなり、組成物中の臭素の全量は5ないし50重量%の範囲内である。

【0078】本発明の別の態様は難燃性、水性現像処理可能で、感光性で、多層の永久被覆素子に関するもので、該素子はプリント回路基板と接して置かれた場合に不完全な接着を避けるために十分に低い粘着力を有する。しかし、積層過程で適当な加熱および圧力を加えることで良好な粘着性を示すようになる。被覆素子は、空気の取り込みなしに生じたレリーフ構造を効果的にカプセルに入れ、水性1%ナトリウムまたはカリウムカーボネート中で40℃、5分以内で急激に現像可能である。また、被覆素子は2ないし6秒間、260℃のハンダに繰り返してさらすことに対する耐性、金メッキ浴に対する耐性、およびプリント回路ハンダマスク協会840Bスペク(Institute for Printed Circuits (IPC) Solder Mask 840B Specification)に記述されているような他の永久被覆特性等の許容最終用途特性も有する。

【0079】光画像形成可能被覆素子は、少なくとも2種類の異なる層を感光性永久被覆に使用することによって優れた難燃性等の所望の特性の全体的バランスを提供する。プリント回路基板に直接接触した光画像形成可能被覆の層、または第一の層は、少なくとも5重量%の両性バインダを含む。このバインダは、プリント回路基板に対する早期粘着を避けるために十分に低い粘着力を有する層を提供するけれども、積層過程で熱および圧力を与えることで回路基板に対して良好な粘着性を生ずる。第2の層の光画像形成可能組成物は、すでに記載されたもので上記したハンダ抵抗性および難燃性を与える。

【0080】光画像形成可能永久被覆の第1の層は、支持膜または被覆膜に隣接させてもよい。好ましくは、第1の層は溶液の状態で一時的支持膜へ従来の方法でもって塗布し、それを乾燥することによって設けられる。第2の層は溶液の状態で、あるいは事前に形成された層で従来の方法でもって第1の層の露出面に設けられ、それらの層間の高い粘着力が得られる。別の実施形態例では、第2の層もまた一時的支持基板へ溶液として塗布し、つづいて第1の層を溶液または事前に形成された層として第2の層の露出面へ従来の方法によって設け、2

つの層間に高い粘着性を付与する。これら2つの実施形態例において、好ましくはそれぞれ仮支持膜を第2の層の露出面に積層するか、あるいは被覆膜を第1の層の露出面に積層し、第1および第2の光画像形成可能永久被覆層が支持膜と被覆膜の間に挟まれ、かつ保護される。2つの例について、第1の層は第2の層が保護支持層から剥離される前にその保護被覆層から剥離されるべきである。被覆膜を取り除くや否や、第1の層をプリント回路に適用することができ、一方第2の層を保護されたままである。回路基板に接触している第1の層は、一般に銅および誘電体からなるもので、大気条件下では第1の層は回路基板に対して粘性が低い。しかし、例えば真空または圧延積層処理の間の加熱および加圧に対して高粘着性を生ずる。第1の層は第2の層に対する高い粘着性を有するので、加熱および加圧下での積層の後に残留保護支持膜を2つの層間または第1の層と回路基板との間の脱積層を行うことなしに、第2の層から残留保護支持膜を取り除くことができる。

【0081】第1の層および第2の層は同一濃度の例えば1%炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムからなる水性アルカリ溶液によって5分未満、40℃で現像可能である。したがって第1の層および第1の層の全体的厚さを一回の現像工程でもって洗い流すことができ、基板表面上で両方の層のレジスト・イメージを放置しておく。

【0082】光画像形成可能層の組み合わせった厚さは、回路基板表面上のレリーフ・パターンに依存する。一般に、全体的厚さは125ミクロン(5ミル)よりも大きい。永久被覆組成物が真空または圧延ロールで 사용되는場合、全体的厚さは一般に76ミクロン(3ミル)よりも大きくはない。普通、第1の層は0.01ないし30%、好ましくは0.05ないし10%の組み合わせ層の厚さを呈する。

【0083】仮支持膜(Temporary Support Film)
フォトレジスト膜に使用されることで一般に知られている支持膜のいずれも使用することができる。仮支持膜、好ましくは温度変化に対して寸法安定性の度合いが高い仮支持膜は、幅広い範囲のポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル、ビニルポリマー、およびセルロースエステルから選択することが可能であり、さらに厚さの範囲が6ないし200ミクロンである。特に好ましい支持膜はポリエチレンテレフタレートであって、厚さが25ミクロンである。仮支持膜に表面処理を施してシリコン等の物質による剥離特性の改善を達成することができる。支持膜の少なくとも一面は、仮支持膜に対してフィラーの取り込みあるいは該支持膜の表面を型押することによって得られる無光沢面を有するものであってもよい。

【0084】被覆膜(Cover Film)

光画像形成可能永久被覆層は、積層に先立って除去されるロール状の形態で保管された場合にブロッキングを防

ぐために、再剥離性被覆膜によって保護されてもよい。保護被覆膜は、仮支持膜について記述された高ポリマー膜からなる同一の群から選択されてもよい。15ないし40ミクロン厚のポリエチレンまたはポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、またはシリコン処理ポリエチレンテレフタレートからなる被覆膜が特に適している。被覆膜の少なくとも一面はフィラー粒子を被覆膜に取り込ませせること、あるいは被覆膜の表面を型押することのいずれかによって無光沢面とすることも可能である。多層光画像形成可能永久被覆の第1の層は、好ましくは、(a') 5ないし25重量%の両性バインダ、(b') 30ないし80重量%のカルボキシル基含有共重合体バインダ、(c') 5ないし30重量%のエチレン的に不飽和のモノマー、および(d') 0.5ないし10重量%の光開始剤または光開始剤系を含む。

【0085】(a') 両性バインダ(Amphoterie Binder)

第1の光画像形成可能永久被覆層は、必須成分として、(a') 両性ポリマーバインダの層組成物を5ないし25重量%含む。

【0086】光画像形成可能組成物の第一の層の必須成分である両性ポリマーは、(1) アクリレートアクリルアミドまたはメタクリルアクリルアミドまたはメタアクリルアミド、アミノアルキルアクリレートまたはメタクリレートまたはそれらの任意の混合物である少なくとも一つの塩基性モノマーと、(2) 1つ以上のカルボキシル基を含む少なくとも1つの酸性モノマーと、

(3) アクリル酸のまたはメタアクリル酸の性質を持つ少なくとも1つの別のモノマーとの共重合から誘導された共重合体である。

【0087】適用可能なN-置換アクリルアミドまたはメタアクリルアミドは1~12炭素原子を含むアルキル基と置換される。適用可能な主なアクリルアミドおよびメタクリルアミドとして、N-エチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-n-オクチルアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-デシルアクリルアミド、N-ドデシルアクリルアミド、同様に対応するメタクリルアミドが挙げられる。適当なアミノアルキル化合物は(C₁₋₄) アルキル(C₂₋₄) アミノアルキルアクリレートおよびメタクリレートである。

【0088】両性ポリマー用の適当な酸性モノマーは少なくとも一つの利用可能なカルボン酸基を持つものである。その例として、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、およびマレインおよびフマル酸のC₁-C₄ アルキル半エステル、例えばメチル水素マレートおよびブチル水素フマレート、同様に特定の共重合体系と共重合することが可能な他の任意の酸性モノマーが挙げられる。

【0089】両性ポリマーの特性、例えば粘着性、相溶

性、水溶性、硬度、可撓性、帯電防止特性等を修飾あるいは強化するために、以下のアクリルまたはメタアクリルモノマーのいずれかを使用することが可能である。すなわち、1～12炭素原子を有する脂肪族アルコールのアクリル酸およびメタアクリル酸エステル、例えばメチル、エチル、ブチル、オクチル、およびラウリルアルコール；アクリル酸およびメタアクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、例えばヒドロキシプロピルアクリレートおよびメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレートおよびメタクリレート、ヒドロキシステアリルアクリレートおよびメタアクリレート、およびヒドロキシエチルアクリレートおよびメタアクリレート；アクリル酸およびメタアクリル酸の(C₁ - C₄)アミノアルキル(C₂ - C₄)エステル、例えばN, N'-ジエチルアミノエチルアクリレート、N-tert-ブチルアミノプロピルアクリレート、N, N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-tert-ブチルアミノエチルメタクリレートおよびジメチルアミノエチルメタクリレートとジメチルスフェートとの四級化(quaternization)産物、ジエチルスルフェート等；ジアセトンアクリルアミド；ビニルエステル、例えばビニルアセテートおよびビニルプロピオネート；およびスチレンモノマー、例えばスチレンおよびアルファ-メチルスチレンが挙げられる。

【0090】好ましい両性コポリマーは、約30～60重量%のN-置換アクリルアミドまたはメタアクリルアミド、10～20重量%の酸性モノマー、最大で55重量%の少なくとも一つの共重合可能なモノマーを含むものであり、これらのパーセントはコポリマーの全重量にもとづいている。

【0091】特に好ましくは、最良の物理的特性を組み合わせることから、35～45重量%のN-tert-オクチルアクリルアミド、12～18重量%のアクリル酸またはメタアクリル酸、32～38重量%のメチルメタクリレート、2～10重量%のヒドロキシプロピルアクリレート、および2～10重量%のアルキル(C₁ - C₄)アミノアルキル(C₂ - C₄)アクリレートまたはメタクリレートである。

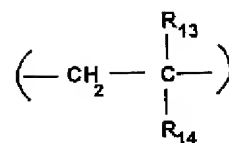
【0092】上記アクリルコポリマーの合成方法はミッチェリ(Micchelli)らの米国特許第3,937,199号に開示されている。

【0093】(b')カルボン酸コポリマーバインダ(Carboxylic Copolymer Binder)

光画像形成可能永久被覆からなる第1の層に使用されるカルボキシル含有コポリマーバインダ(b')は、以下の式のモノマー単位を有する。

【0094】

【化7】



【0095】式中、R₁₃はHまたはC₁₋₄アルキル、R₁₄はフェニルまたは-CO₂R₁₅；さらにR₁₅はHまたはC₁₋₄アルキルであり、1以上のヒドロキシ基で置換可能である。コポリマーのモノマー単位を形成する適当なモノマーとしては、スチレンおよび不飽和カルボン酸およびその誘導体、例えば(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリレートが挙げられる。メチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、および2-ヒドロキシエチルメタクリレートが特に好ましい。

【0096】第1層に使用されるカルボン酸コポリマーバインダは、1またはそれ以上のエチレン的に不飽和ジカルボン酸無水物と1またはそれ以上の上記したモノマーとの直接的共重合によって形成することができる。適当なエチレン不飽和ジカルボン酸無水物は、例えばマレイン酸無水物、イタコン酸無水物、およびシトラコン酸無水物が挙げられる。酸無水物環官能性を含有するコポリマーは1級および2級アルコールまたはアミンと反応することができる。

【0097】永久被覆がフォトプリント(photoprint)される場合、組成物の現像はコポリマーバインダが水性アルカリ現像液で永久被覆を処理することが可能となるように十分な量のカルボン酸基を含有することを要求する。被覆層は部分的に除去される。除去される部分は放射線にさらされなかった部分ではなく、水性アルカリ溶液によって現像される過程でさらされた部分の中で実質的に影響を受けない部分である。そのような全体的に水性の溶液は温度40℃、時間5分で1重量%のナトリウムまたはカリウムカーボネートを含む。第1の光画像形成可能永久被覆層で使用されるコポリマーバインダの酸価は40ないし160、好ましくは60ないし150の範囲内でなければならない、プリント回路基板への粘着を最適化する。

【0098】環境条件の急激な変化に対する十分な順応性および抵抗性を持つために、永久被覆はバインダ材料のガラス転移温度が100℃以下であることを要求する。第1の光画像形成可能永久被覆層用のバインダ材料はガラス転移温度が好ましくは30℃から100℃でなければならない。もし、バインダ材料のT_gが30℃未満であるならば、支持膜に対する粘着性は所望のリリースに対してかなり高くなる。

【0099】適当な分子量範囲が製造目的、例えば溶液粘度、およびプロセス寛容度にとって必要とされる。同様に、靱性およびハンダ抵抗性等の永久被覆特性の適当

なバランスが求められる。コポリマー結合分子量の範囲は、約25,000ないし5,000が適当である。好ましい範囲は、約40,000ないし250,000である。

【0100】第1の光画像形成可能被覆層に存在するカルボン酸コポリマーバインダは、一般に永久的被覆組成物の全成分に関連して30ないし80重量%である。

【0101】(c') エチレン不飽和モノマー(Ethyleneically Unsaturated Monomer)

光画像形成可能被覆の第1の層の成分=として使用されるモノマーは、永久被覆組成物に感光性を与え、また全体的な特性に貢献する。効果的にそれを行うために、モノマーは少なくとも2つのエチレン不飽和基を有する。この基は永久被覆素子に取り込まれた場合に化学線にさらされて重合を行う。過剰な量からなる三官能価アクリレートモノマーは、所望の可撓性の減少をもたらすことが可能である。第1の層と支持膜との粘着性が過剰ではないことを確実にものとするために第1の永久被覆におけるモノマー濃度のレベルが相対的に低くすることが求められている。

【0102】単独のモノマーまたは他のものとの組み合わせで使用することが可能な適当なモノマー(c')としては、アルコール、イソシアネート、エステル、エポキシド、その他のアクリレートおよびメタクリレート誘導体が含まれる。例としてはジエチルグリコール、ジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリオキシエチレート化およびポリオキシプロピレート化トリメチロールプロパントリアクリレートおよびトリメタクリレートおよび米国特許第3,380,831号に開示されているような同様の化合物、テトラクロロビスフェノール-Aのジ(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、テトラクロロビスフェノール-Aのジ(2-メタクリルオキシエチル)エーテル、テトラプロモビスフェノール-Aのジ(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、テトラプロモビスフェノール-Aのジ(2-メタクリルオキシエチル)エーテル、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリカプロラクトンジアクリレート、およびサルトマー(Sartomer, West Chester, PA)から入手可能な脂肪族および芳香族ウレタンオリゴマージ(メタ)アクリレート、およびUCBケミカルズ(UCB Chemicals, Smyrna, GA)から入手可能なエベクリル(Ebecryl、登録商標)6700が挙げられる。

【0103】コモノマーの特に好ましいクラスは、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリオキシエチレート化トリメチロールプロパント

リアクリレート、ポリオキシプロピレート化トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリおよびテトラアクリレート、ビスフェノール-A、テトラプロモビスフェノール-Aのジ(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、またはそれらのメタクリレート類似体、同様に脂肪族ウレタンジアクリレートCN961およびCN964、さらに芳香族ウレタンジアクリレートCN971およびCN972、これらはサルトマー(Sartomer, West Chester, PA)から入手可能である。

【0104】エチレン不飽和モノマー(c')全体の量は一般に第1の光画像形成可能永久被覆層の全成分を基準として重量で5ないし30%である。

【0105】(d') 光開始剤系(Photoinitiator System)

すでに説明した0.01ないし10重量%の光開始剤系を、第1の光画像形成可能層で使用する。第2の光画像形成可能層について最小の吸収度のところで最大の吸収度を有する第1の光画像形成可能被覆層で光開始剤系を使用することが好ましい。このようにして、十分な入射露出照射が第2の層を通過して第2の層と同時期に第1の層を露光する。

【0106】第1の被覆層として使用するのに好ましい光画像形成可能組成物は、(a') 40重量%N-tert-ブチルアクリルアミド、35重量%メチルメタ-アクリレート、16重量%アクリル酸、5重量%ヒドロキシプロピルメタクリレート、および4重量%tert-ブチルアミノエチルメタクリレートからなり、平均分子量(M_w)が50,000で酸価が118である5ないし25重量%の両性コポリマーと、(b') 51重量%メチルメタクリレート、29重量%エチルアクリレート、および20重量%メタクリル酸からなり、平均分子量(M_w)が40,000で酸価が127である30ないし80重量%のコポリマーバインダと、(c') 5ないし30重量%のトリメチロールプロパントリアクリレートと、(d') 0.01ないし10重量%の光開始剤系とからなる。

【0107】永久被覆プロセス(Permanent Coating Process)

光画像形成可能永久被覆はハンダ・マスクとして使用することができ、引き続く処理、最初のハンダ操作の過程で、また(あるいは)使用中の環境の影響からプリント回路を保護する。永久被覆は、現像を伴うあるいは伴わない多層プリント回路の製造において中間絶縁層としても使用される。

【0108】実務上は、厚さが一般に10ないし125ミクロン(0.4ないし5ミル)である光画像形成可能層を持つ光画像形成可能被覆または多層被覆素子は、回路基板に適用される。この回路基板は一般に半剛性の基板、例えばファイバガラス補強エポキシ、またはポリイ

ミドまたはポリエステル膜を基礎とする可撓性膜基板上のプリント回路リリーフ・パターンである。適用された感光性、永久被覆を化学線にさらして露光された部分を硬化または不溶化する。露光されていない部分のいずれも、露光された部分の粘着性または完全性に悪影響を及ぼすことなく選択的に露光されていない領域を選択的に分解、露出、またはさもなければ分散させるアルカリ、水性ナトリウムまたはカリウムカーボネート現像液溶液によって完全に除去する。現像された永久レジスト・イメージは化学線に均一にさらすことで、あるいはそれらの組み合わせで上昇温度、例えば160℃、1時間でベーキングされることで、さらにキュアまたは硬化される。その結果、現像によって取り除かれた未露光領域の除くすべての領域をカバーする硬化永久レジスト層を有する回路基板が作られる。電気的構成要素をスルー・ホールに挿入するか、あるいは面マウント領域上に配置してその場にハンダ付けし、梱包された電気部品が作られる。

【0109】光画像形成可能永久被覆は、液体または事前に形成された乾燥膜のいずれかとしてプリント回路基板に設けてもよい。

【0110】被覆液(Coating Liquids)

光画像形成可能永久被覆は液体としてプリント回路基板上に被覆されてもよく、その際に従来の被覆プロセスが使用される。液体は、永久被覆組成物からなる溶液または分散液である。溶媒は被覆に続いて取り除かれ、乾燥し固化したカバー層が形成される。また、被覆に続いてカバー層は直接イメージが作られ、化学線の照射を受けて硬化したカバー層を形成する。液体はローラ・被覆、スピン被覆、スクリーン被覆、あるいはCoombs（前掲）、DeForest（前掲）、リップソン(Lipson)らの米国特許第4,064,287号、あるいはオディ(Oddi)らの米国特許第4,327,815号に開示されているようにしてプリントした。液体は、一般に溶液としてあり、ロザート(Losert)らは米国特許第4,239,793号に開示されているようにカーテンとしてコートしてもよい。まず、プリント回路が膜基板の連続的ウェブ上に作られ、永久被覆液体は従来のウェブ被覆プロセスによって被覆されてもよい。

乾燥膜の積層(Dry Film Lamination)

事前に形成された乾燥膜からなる光画像形成可能永久被覆層をセレステ(Celeste)の米国特許第3,469,982号に開示した積層方法を用いて重複、移動、カバレイ(covelay)素子から適用する。重複した永久被覆素子は、順番で、化学線透過性、仮支持膜、例えばポリエチレンテレフタレートまたはシリコン処理ポリエチレンテレフタレート、薄い感光性、永久被覆層、および任意に除去可能なカバー・シート、例えばポリエチレンまたはポリプロピレンであり、保管の際に永久被覆素子を保護する。光画像形成可能永久被覆層は、プリント回路基

板上に使用される場合は厚さの範囲が10ないし125ミクロン(0.4ないし5ミル)である。Celeste(前掲)に記載されているように、カバーシートは、もし存在するならば、最初に除去され、被覆されていない永久被覆面が基板の事前に清潔にされた銅プリント回路面に加熱および(または)加圧によって、例えば従来のホットロールラミネータによって積層される。積層層が一般に仮支持膜を解して化学線による露光を受けるけれども、場合によっては、一時的支持膜は解像度および他の特性を改善するために像を作る前に取り除かれる可能性がある。一般に、乾燥膜が回路基板に積層された場合、例えば回路線の周辺からトラップされた空気を取り除くために測定が実施されなければならない。トラップされた空気は、フリール(Friel)の米国特許第4,127,436号の真空積層プロセスまたはコリエール(Collier)らの米国特許第4,071,367号の溝ロール積層プロセスによって取り除かれる。

【0111】永久被覆評価(Permanent Coating Evaluation)

プリント回路は、回路の用途に応じた種々のテストに耐えなければならない。その結果、回路基板として使用される材料の種類に支配される。きびしい用途は可撓性のプリント回路に対するもので、該回路を特定の空間、例えばカメラあるいはビデオ・カセット・レコーダ(VCR)に応じて折り畳んだり、あるいは屈曲させる必要がある。そのため、多くのものが、例えばコンピュータ・ディスク・ドライブ内において多重に屈曲させられても存続できる能力が求められる。ある用途では、可撓性回路は剛性の回路と組み合わせさせて可撓性・剛性多層プリント回路を形成する。可撓性回路に対する最終用途は、粘着と一回または繰り返して屈曲させられることに耐える能力とに注目している。また、加速されたエージングは長時間にわたって周囲条件下で使用されない状態にある膜のエージングの実際問題をシミュレートする上で有用な試験である。膜を熱および湿気にさらすことでエージングを加速することは、他のものよりも素早く酸化あるいはさもなければ劣化する膜成分の同定に有効である。本願の実施形態例をサポートするために使用される試験を以下に説明する。

【0112】透明になるまでの時間(Time to Clear)

この試験は十分にカバレイを現像させるのに十分な保持時間を評価する。カバレイを剛性基板上に積層し、1%炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウム現像溶液(実際の処理と同一の温度、通常は40℃でなければならない)に浸した時点で時間を計る。透明になるまでの合計時間を秒で知らせ、試料を現像液に入れた時間から開始し、露光されていないカバレイが基板から洗い流される時点で終了とする。

【0113】フォト・スピード(Photo Speed)

この試験はカバレイの加工性を評価する。緑色のカバ

ーレイを基板上に積層し、21段階ストウファ感度フォトパターン(21-step Stouffer sensitivity photopattern)を介して250ないし700mJ/cm²のUVにさらす。試料が現像された後、結果として生ずるステップ・エッジ・パターンを分析する。値をX-Y範囲で報告し、X値は現像液による侵食が認められない最終ステップであり、Yはカバーレイを含む最終ステップである。Y値が10ないし12で最適露出レベルが得られる。高X値は、現像液によるフォトリソの侵食が小さいことを示す。

【0114】封入(Encapsulation)

この試験は、適切に基板を保護するカバーレイの能力を評価する。この試験のために選択された基板およびカバーレイを最終使用用途に示す。基板は一般的に回路パターンであり、カバーレイによって実際の製造で行われるように正確に処理される。プロセッシング後、試料を任意のヘイローイング、空気の閉じ込め、および(または)層剥離について10倍の倍率で評価される。さらに、試料を回路の縁に沿って断面とし、倍率を用いてカバーレイが適当に「ソーダ・ストロウ領域をカバーすること」を確かなものとする増幅を使用して評価する。試料がさらに処理される前に、試料はこの封入試験を受けるべきである。実施形態例のほとんどは、封入試験に合格している。

【0115】クロスハッチ粘着(Cross-Hatch Adhesion)

この試験は、ASTMD-3359-79、方法(Method)Bにもとづいて実施される。試験基板は最終使用に一般に使われる材料を重複させて選択され、また実際のプロセスを反映するように処理される。

【0116】試験基板は科学的に透明となった基板または事前に透明化または硫酸銅のエッチングなしに使用される基板のいずれか一方である。化学的に透明な試料は、一連のステップで透明化される。すなわち、最初にベルサクリーン(Versa Clean (登録商標))415に45ないし50℃で2分間にわたって浸し、つぎに脱イオン水浴に30秒間浸す。つぎに、試料をシュア・エッチ(Sure Etch (登録商標))ミクロエッチング溶液に35℃で1分間浸し、その後脱イオン水で30秒間すすぐ。最後に試料を10%硫酸溶液に室温で30秒間浸し、最終の脱イオン水の濯ぎを行う。試料を乾燥させて素早く窒素雰囲気下に置き、使用までそのままにしておく。

【0117】試験領域はブランク銅領域およびブランク粘着領域である。試料を「硬化後」とPCBの製造過程におけるハンダ浸漬をシミュレートした「ハンダ浸漬後」とで試験する。典型的な「ハンダ後」試料を288℃60/40 錫/鉛ハンダに浮遊させる。残りのハンダを評価前に除去する。すべての試料を10ブレードガルコブレード(10 blade Gardco blade)で刻み目を入れ、つぎに試料を90°回転させて再び刻み目を入れ、

100個の矩形からなる格子(クロスハッチ)パターンがカバーレイ表面に切り込まれる。粘着テープを貼り付け、またそれをこすることで接触を良好にする。その後、滑らかな流体の動きでもって90°の角度で引き剥がす。試料を欠損について、一般に層剥離または微小割れを10倍の倍率で試験した。刃から1-2%摘み取られる(pick off)のは不合格とはみなさない。しかし、2%を上回る摘み取りが認められた場合は不合格試料とする。

【0118】曲げおよび折り目(Bend & Crease)

この試験に使用される基板は一般にMIT曲げ耐性パターン(MIT flexural endurance pattern)である。MITパターンは曲がりくねったパターンであり、試験する領域に交互になった1mm線とスペースとが交互を有する。線およびスペースに対して垂直な方向に沿って試料に折り目をつける。基板は一般に実際のプロダクトアプリケーションで使用されるものと同等のものである。基板の厚さおよび種類(銅、粘着剤)と処理ステップ(ブレードクリーン、積層、硬化、ハンダ浸漬)とをデュプリケートして評価が真のシミュレーションを反映するものとする。一般にバイラックス(Pyralux、登録商標)LF9110基板を一側面がエッチングされている銅とともに使用する。試料を、各試料の10の異なる領域で線およびスペースに90°垂直に手で曲げて折り目を作り、ヒビあるいは層剥離等の欠損を10倍の倍率で試験する。報告された欠損はどれも不合格を構成する。試料を「硬化後」および「ハンダ後」にわけて評価する。この場合、288℃60/40 錫/鉛ハンダ30分間において、試料は浮動し、カバーレイは裏返る(side up)。そして、室温まで冷やして上記したようにして評価を行う。

【0119】耐薬品性(Chemical Resistance)

この試験は、画像形成処理過程で化学薬品にさらされた場合に膜の特性が劣化することについて分析するように設計されている。カバーレイを回路パターンが形成された基板上で処理する(使用する回路および基板は実際に使用されるものと同一の種類にすべきである)。処理を行う際に通常使われている化学薬品に各試料を最大で15分間にわたって浸す。このような化学薬品としては、メッキ用化学薬品、例えば10%NaOH、10%HCl、10%H₂SO₄、さらに洗浄溶剤、例えばメチルエチルケトン(MEK)、トリクロロエチレン(TCE)、およびイソプロパノール(IPA)が挙げられる。浸漬後、各試料を10倍の倍率で試験し、層剥離、吸上(ウイッキング)、脆化、または溶剤の攻撃等の欠陥を調べる。確認された欠陥はいずれも報告する。

【0120】鉛筆硬度(Pencil Hardness)

この試験はイソプロピルアルコールにさらした後のカバーレイの硬さの変化を分析するように設計されている。カバーレイはブランク基板上で処理される。硬化後、A

STMD-3363にもとづいて鉛筆硬度について評価する。報告された値を、イソプロパノールに10分間浸して吸取り乾燥し、同様の方法で評価した基板と比較する。

【0121】可燃性(Flammability) (UL94試験)
レジスト被覆材料を94VTM-0、94VTM-1、または94VTM-2に分類するためのUL94薄材垂直燃焼試験(Thin Material Vertical Burning Test)にもとづいて試料を試験した。格付94VTM-0はもっとも高い等級であり、著しく可燃性が減少していることを示す。

【0122】破断点伸び(Elongation to Break)
被覆をテフロン(Teflon(登録商標))シート上に積層し、250~700mj/sq cmでイメージ露光することによって1/2インチ幅のストライプが得られ、透明になるまでの時間の2倍の時間をかけて40℃で現像し、空気乾燥し、さらに160℃で1時間硬化させる。コンディショニングしていない材料として試験した試料を窒素パージした100℃オーブンに置き、温度を30~60分維持し、さらに試料を室温まで3時間かけて冷やす。試料を乾燥窒素パージしたデシケータに置き、ASTMD-882-83(方法A)にもとづくインストロン(Instron) テスタで試験するまでその乾燥状態を維持する。インストロン・ソフトウエア・シリーズIX自動化材料試験システム(Automated Material Testing System 1.02 C)を用いて引張応力データから伸び百分率を計算する。

【0123】
【発明の実施の形態】本発明をさらに説明するために、下記の実施例を示す。全ての部およびパーセントは、特に指示しない限り重量による。

【0124】実施例で用いられる材料を下記に示す。

【0125】[バインダー類]

臭素化コポリマバインダ#1

59%のエチルアクリレート、25%のジブromosチレン(DBS:グレート・レイクス・ケミカル(Great Lakes Chemical)製)、および16%のアクリル酸からなるコポリマで、36°~43℃の範囲の T_g 、95,000~160,000の範囲の重量平均分子量(M_w)、および122~160の酸価を有し、80/20のエチルアセテート/アセトンの溶液である。

アミド酸コポリマバインダ#1

n-ブチルアミンと反応する、イタコンアクリレート、イタコン酸、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、およびスチレン(23/4/38/20/15)のコポリマで、4,000の重量平均分子量(M_w)を有し; 80/20のエチルアセテート/アセトンの溶液。

エルバサイト(Elvacite:登録商標)2627

メチルメタクリレート、エチルアクリレート、およびメタクリル酸(51/29/20)のコポリマで、87℃

の T_g 、40,000の重量平均分子量(M_w)、および127の酸価を有する。

アクリル酸ポリマ#1

N-第三級オクチルアクリルアミド、メチルメタクリレート、アクリル酸、ヒドロキシプロピルメタクリレート、および第三級ブチルアミノメタクリレート(40/35/16/5/4)のペンタポリマで、120℃の T_g 、50,000の重量平均分子量(M_w)および118の酸価を有する。

【0126】[ウレタンアクリレート類]

エベクリル(Ebecryl:登録商標)6700

ジョージア州、スミルナのユー・シー・ビー・ケミカルズ(UCB Chemicals, Smyrna, GA)のウレタンジアクリレート。

【0127】[熱架橋剤]

ブロック化イソシアネート#1

メチルエチルケトキシムでブロック化されたポリイソシアネートベースのヘキサメチレンジイソシアネートで、エチルアセテートで75%固体分に溶解されている。

ブロックイソシアネート#2

テトラブromobisフェノールAのビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)と反応し、メチルエチルケトキシムでブロック化されたポリイソシアネートベースのヘキサメチレンジイソシアネートで、15.8重量%の臭素を含有する乾燥樹脂と共にエチルアセテートで59.9%固体分で溶解されている。

【0128】[開始剤]

o-CI HABI

ヘキサアリアルビイミダゾール(Hexaarylbiimidazole)

EMK

エチル・ミヒラー・ケトン(Ethyl Michler's Ketone)

Ebecryl(登録商標)P-36

ジョージア州、スミルナのユー・シー・ビー・ケミカルズ(UCB Chemical, Smyrna, GA)のベンゾフェノン誘導体アクリレート。

Irgacure(登録商標)369

ニューヨーク州、ホーソーンのチバ・ガイギー・コーポレーション(Ciba-Geigy Corporation, Hawthorne, NY)の2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-モルフォリニル)フェニル]-1-ブタノン。

【0129】[粘着防止剤(Detackifiers)]

PVP K-120

テキサスのテキサス・シティーのジー・エー・エフ・ケミカルズ・コーポレーション(GAF Chemicals Corp., Texas City, TX)のポリビニルピロリドン。

PVP K-90

テキサスのテキサス・シティーのジー・エー・エフ・ケミカルズ・コーポレーション(GAF Chemicals Corp., Texas City, TX)のポリビニルピロリドン。

【0130】[他の構成成分]

TMPTA

ジョージア州、スミルナのユー・シー・ビー・ケミカルズ(UCB Chemical, Smyrna, GA)のトリメチロールプロパントリアクリレート。

DayGlo (登録商標) HMO22A19

オハイオ州、クリーブランドのダイグロ・コーポレーション(Dayglo, Corp., Cleveland, OH)の青色染料

Sevron (登録商標) Blue G MF

ペンシルバニア州、リーディングのクロンプトン・アンド・クノールズ・コーポレーション(Crompton & Knowles Corp., Reading, PA)の緑色染料。

3-MT

マサチューセッツ、ロックランドのエスプリット・ケミカル(Esprit Chemical, Rockland, MA)の3-メルカプト-1H、2、4-トリアゾール。

5-ATT

5-アミノ-1、3、4-チアジアゾール-2-チオール。

【0131】[臭素化アクリル酸モノマー]

臭素化ジアクリレートモノマー#1

テトラブロモビスフェノール-Aのビス-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル。

【0132】[臭素化反応添加物]

Saytex (登録商標) RB-79

ルイジアナ州、バトン・リュージュのアルベマリー・コーポレーション(Albemarie Corp., Baton Rouge, LA)のテトラブロモフタル酸無水物のジエステル/エーテルジオール。

PHT-4Diol

インディアナ州のウェストラファエットのグレート・レイクス・ケミカル・コーポレーション(Great Lakes Chemical, West Lafayette, IN)の3、4、5、6-テトラプロモ-1、2-ベンゼンジカルボキシンのジエチレングリコールおよびプロピレングリコールの混合エステル。

BA-50P (商品名)

インディアナ州のウェストラファエットのグレート・レイクス・ケミカル・コーポレーション(Great Lakes Chemical, West Lafayette, IN)のテトラブロモビスフェノ

ールAのビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)。

FR-522

ニューヨーク州、ニューヨークのアメリブロム・インコーポレーション(Ameribrom Inc., New York, NY)の2、2-ビス(ブロムメチル)-1、3-プロパンジオール。

カルボキシル化RB-79

無水琥珀酸と、アルベマリー・コーポレーション(Albemarie Corp.)のSaytex (登録商標) RB-79との反応生成物。

【0133】[臭素化無反応添加物]

Pyronil (登録商標) 45

ペンシルバニア州、フィラデルフィアのセルフ・アトケム・ノース・アメリカ(elf Atochem North America, Philadelphia, PA)のジ-2-エチルヘキシルテトラブロモフタレート。実施例2で用いたカルボキシル化RB79は、529gのSaytex (登録商標) RB79と、84.3gの無水琥珀酸と、528gのトルエンとの溶液を、5時間、115℃で加熱することによって調製した。この反応混合物を、冷却し、少量の固体不純物を除去するために濾過し、さらに粘性オイルに濃縮した。このオイルを、エチルアセテートに溶解し、加熱して還流させ、71.4%の固体分の溶液を得た。

【0134】[永久被膜形成] 塗布溶液を塗布装置を用いて、乾燥フィルム生成品に変換した。液組成物を、ドクターナイフ(実施例1-2)、または押出ダイ(実施例3-10)を用いて、1ミルのMylar(登録商標)ポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布し、約2ミルの乾燥フィルム組成物を得た。それぞれのゾーンの長さが15フィートで、それぞれ乾燥機温度50℃、98℃、115℃を有し、且つ毎分20フィートの線速度の3ゾーン乾燥機を用いた。塗布溶液粘着性は、B型粘度計Brookfield Viscometerを用いて、実施例で与えた特別な条件(型、スピンドル、rpmにおける速度)の下で測定した。

【0135】実施例1

実施例1は、難燃性を改善するための、臭素化ブロック化ポリイソシアネートを含有する難燃性組成物を示す。

【0136】

成 分

実施例1 (重量%)

メタノール
エチルアセテート
臭素化ジアクリレートモノマー#1
Ebecryl (登録商標) 6700
75%酢酸エチル溶液
3-MT
o-C1HABI
ベンゾフェノン
EMK

15.72
10.86
11.47
9.68
0.10
0.5
1.53
0.06

PVPK-120	1.53
ブロック化イソシアネート#2	15.18
臭素化コポリマバイнда#1	24.44
(57.8%固体分、 M_w 114,000、 T_g 39°C および酸価136)	
DayGlo(登録商標)HMO22A19	1.63
アミド酸コポリマバイнда#1	4.84
(47.7%固体、 M_w 4000)	
SaytexRRB7-9	2.48
フィルム中のBrの重量%	18.1

【0137】

[特性]

透明までの時間(秒)	28
階段光学くさび(Stepwedge) 応答	1-8
硬化条件	160°C/1時間

【0138】[曲げおよび折り返し(Bend & Crese)]

Tパターンを積層したPyrallux(登録商標)LF9110

基板:一方側の銅をエッチングで除去し、他方側にMI

*1

・硬化後	不合格
・ハンダ後	9/10合格

【0139】[クロスハッチ接着性(Cross-Hatch Adhesion)]

基板:化学的に清浄されたPyrallux(登録商標)LF9110*1

・硬化後	合格
・ハンダ後	合格

【0140】[可燃性(UL-94 VTM-0)]

25EKJ*2

基板:両側をエッチングしたPyrallux(登録商標)AP1

・硬化後	VTM-0合格
------	---------

【0141】

[破断点伸び%(% Elongation to Break)]

・条件付け(Conditioned)	5
--------------------	---

IPA浸漬前/後の鉛筆硬度(Pencil hardness)

・前/後	HB/HB
------	-------

【0142】*1 Pyrallux RLF9110は、イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー(E. I. du Pont De Nemours and Co.)から商業的に入手可能な、1ミルKapton(登録商標)ポリアミドフィルム、1ミルアクリル酸接着剤、および1oz/ft²の銅箔の積層体である。

Jは、1.25ミルのポリアミドフィルムの両側上に0.5oz/ft²の銅箔を有する全ポリアミド製の両側積層体である。

【0144】[実施例2] 実施例2は、現像液残留物を低減するカルボキシル化(carboxylated)臭素化可塑剤を含有する難燃性組成物を示す。

【0143】*2 Pyrallux(登録商標)AP125EK

【0145】

成分	実施例2(重量%)
メタノール	12.14
エチルアセテート	16.02
臭素化ジアクリレート	10.13
モノマー#1	
Ebecryl R6700	10.93
75%の酢酸エチル溶液	
3-MT	0.09
o-C1 HABI	0.24
Ebecryl(登録商標)P-36	1.39
EMK	0.06
PVP K-90	1.42

ブロック化イソシアネート#1	6.08
臭素化コポリマバイнда#1	31.04
(54.2%固体分、 M_w 104,000、 T_g 43°C および酸価122)	
Sevron(登録商標)青色GMF	0.02
アミド酸コポリマバイнда#1	5.11
(47.7%固体分、 M_w 4000)	
TMP TA	0.98
カルボキシル化RB79	4.35
フィルム中のBrの重量%	16.2

【0146】

[特性]

透明になるまでの時間(秒)	19
階段光学くさび(Stepwedge) 応答	3-12
硬化条件	160°C/1時間

【0147】[曲げおよび折り返し(Bend & Crese)]

Tパターンを積層したPyr lux(登録商標)LF9110

基板：一方側の銅をエッチングで除去し、他方側にMI

*1

・硬化後	合格
・ハンダ後	合格

【0148】[クロスハッチ接着性(Cross-Hatch Adhesion)]

基板：化学的に清浄されたPyr lux(登録商標)LF9110*1

・硬化後	合格
・ハンダ後	合格

【0149】

[破断点伸び%(% Elongation to Break)]

・付けられた条件(Conditioned)	5
-----------------------	---

【0150】

[現像後の残留物]

化学的清浄	なし
-------	----

【0151】[実施例3~5] 実施例3~5は、臭素化コポリマバイнда、臭素化ジアクリレートモノマー、および異なる臭素化応添加物を含有する難燃性組成物を示す。

【0152】

成 分	実施例3 (重量%)	実施例4 (重量%)	実施例5 (重量%)
メタノール	11.50	11.52	11.56
アセトン	10.27	10.89	10.92
Ebecryl(登録商標)6700	10.83	10.85	10.88
75%酢酸エチル溶液			
臭素化ジアクリレート	13.91	13.94	13.9
8			
モノマー#1			
75%酢酸エチル溶液			
3-MT	0.10	0.10	
0.10			
o-C1 HABI	0.26	0.26	0.26
ベンゾフェノン	1.52	1.53	1.53
EMK	0.06	0.06	0.06
PVP K-90	1.52	1.53	1.53
臭素化反応添加物	2.43	—	—
PHT-4ジオール			

75%アセトン溶液			
臭素化反応添加物	—	1.66	—
BA-50P (商品名)			
臭素化反応添加物	—	—	1.38
FR-522			
ブロック化イソシアネート # 1	6.48	6.49	6.50
75%酢酸エチル溶液			
DayGlo (登録商標)	1.63	1.63	1.63
HOM 22A19			
アミド酸コポリマ	4.79	4.80	4.81
(47.7%固体分、 M_w 4000)			
臭素化コポリマ	34.69	34.75	34.85
バインダ # 1			
(55.8%固体分、 M_w 107,000 , 41℃の T_g 、および128 の酸価)			
フィルム中のBrの重量%	15.2	15.2	15.2
塗液粘度調整(cps)	1250	1225	1300
(RVT, # 3、20)			

【 0 1 5 3 】

[特性]

透明なるまでの時間 (秒)	17	18	16
階段光学くさび応答 (Stepwedge)	5-9	3-8	2-9
硬化条件	160 °C/ 1 時間	160 °C/ 1 時間	160 °C/ 時間

【 0 1 5 4 】 [曲げおよび折り返し(Bend & Crese)]

基板：一方側の銅をエッチングで除去し、他方側にMI

- ・硬化後
- ・ハンダ後

Tパターンを積層したPyrallux(登録商標) L F 9 1 1 0
*1

9/10合格	合格	合格
合格	合格	合格

【 0 1 5 5 】 [クロスハッチ接着性(Cross-Hatch Adhesion)]

- ・硬化後
- ・ハンダ後

基板：化学的に清浄されたPyrallux(登録商標) L F 9 1
1 0 *1

合格	合格	合格
合格	合格	合格

【 0 1 5 6 】 [可燃性(UL-94 VTM-0)]

基板：両側の銅を化学エッチングで除去したTecLam (商

- ・結果
- ・総燃焼時間 (秒)

品名) FNC 1 1 1 *2

VTM-0	VTM-0	VTM-0
8	9	16

【 0 1 5 7 】 [耐薬品性]

基板：化学的に清浄されたPyrallux(登録商標) L F 9 1

- ・10% H_2SO_4
- ・イソプロピルアルコール
- ・10%NaOH

1 0 *1

合格	合格	合格
合格	合格	合格
合格	合格	合格

【 0 1 5 8 】

[IPA浸漬前/後の鉛筆硬度(Pencil Hardness)]

- ・前/後

HB/4B HB/2B HB/4B

【 0 1 5 9 】 * 1 Pyrallux R L F 9 1 1 0 は、イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. du Pont De Numours and Co.) から商業的に入手可能な、1 ミルKapton (登録商標) ポリアミドフィルム、1 ミルのアクリル酸接着剤、および1 o z / f t * 2

の銅箔の積層体である。

【 0 1 6 0 】 * 2 TecLam (商品名) FNC 1 1 1 は、イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. du Pont De Numours and Co.) から商業的に入手可能で、Kapton (登録商標) ポリイミドフィルム

の両側に塗布し硬化した1ミルのエポキシ系接着剤を用いて1oz/ft²銅箔を積層した積層体である。

【0161】[実施例6] 実施例6は、臭素化コポリマ

バイнда、臭素化ジアクリレートモノマー、および臭素化非反応性添加物を含有する難燃性組成物を示す。

【0162】

成 分	実施例6 (重量%)
メタノール	11.50
アセトン	10.87
Ebecryl (登録商標) 6700	10.83
75%酢酸エチル溶液	
臭素化ジアクリレートモノマー #1	13.91
75%酢酸エチル溶液	
3-MT	0.10
o-C1 HABI	0.26
ベンゾフェノン	1.52
EMK	0.06
PVP K-90	1.52
臭素化非反応添加物Pyronil (登録商標) 45	1.87
ブロック化イソシアネート #1	6.47
75%酢酸エチル溶液	
DayGlo (登録商標) HMO22A19	1.63
アミド酸コポリマバイнда #1	4.79
(47.7%固体分、M _w 4000)	
臭素化コポリマ支持体 #1	34.68
(55.8%固体分、M _w 107,000	
41℃のT _g 、および酸価128)	
フィルム中のBrの重量%	15.2
塗液粘度調整(cps)	1200
(RVT、#3, 20)	

【0163】

[特性]

透明までの時間 (秒)	17
階段光学くさび (Stepwedge) 応答	1-9
硬化条件	160℃/1時間

【0164】[曲げおよび折り返し (Bend & Crese)]

基板：一方側の銅をエッチングで除去し、他方側にMI

・硬化後	合格
・ハンダ後	合格

【0165】[クロスハッチ接着性 (Cross-Hatch Adhesion)]

・硬化後	合格
・ハンダ後	合格

【0166】[可燃性 (UL-94 VTM-0)]

基板：両側の銅を化学エッチングで除去したTecLam (商

・結果	VTM-0
・総燃焼時間 (秒)	8

【0167】[耐薬品性]

基板：化学的清浄したPyralux (登録商標) LF9110

・10% H ₂ SO ₄	合格
・イソプロピルアルコール	合格
・メチルエチルケトン	合格
・10% NaOH	合格

Tパターンを積層したPyralux (登録商標) LF9110
*1

基板：化学的に清浄されたPyralux (登録商標) LF9110
*1

品名) FNC111*2

*1

【0168】

[IPA浸漬前/後の鉛筆硬度]
・前/後

【0169】*1 Pyralux RLF9110は、イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー(E. I. du Pont De Numours and Co.)から商業的に入手可能な、1ミルKapton(登録商標)ポリアミドフィルム、1ミルのアクリル酸接着剤、および1oz/ft²の銅箔の積層体である。

【0170】*2 TecLam(商品名)FNC111は、イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー(E. I. du Pont De Numours and Co.)から商業的に入手可能で、Kapton(登録商標)ポリイミドフィルム

HB/4B

の両側に塗布し硬化した1ミルのエポキシ系接着剤を用いて1oz/ft²銅箔を積層した積層体である。

【0171】[実施例7~9] 実施例7~9は、臭素化コポリマバイнда、臭素化ジアクリレートモノマー、および異なる臭素化反応添加物を含有する難燃性組成物を示す。これらは、あらかじめ、以下の成分を含有する1.4μの低粘着性下層と共に被覆された、1ミルのMylar(登録商標)ポリエチレンテレフタレートフィルム上に被覆される：

【0172】

	重量%
メタノール	75.20
水	9.40
プロピレングリコールメチルエーテル (Dowanol(登録商標)PM)	9.40
アクリル酸ポリマ#1	1.02
Elvacite(登録商標)2627	3.85
5-AT	0.01
PVP K-90	0.48
TMPTA	0.48
Irgacure(登録商標)369	0.16

【0173】

成 分	実施例7 実施例3	実施例8 実施例4	実施例9 実施例5
低粘着性下層上に塗布された 難燃性組成物			(2.0 被覆 の代わりに 1.3 に被 覆)

【0174】

[特性]

透明までの時間(秒)	16	17	10
階段光学くさび応答 (Stepwedge)	1-9	1-9	6-10
硬化条件	160℃/ 1時間	160℃/ 1時間	160℃/ 1時間

【0175】[曲げおよび折り返し(Bend & Crese)]

基板：一方側の銅をエッチングで除去し、他方側にMI

・硬化後
・ハンダ後

【0176】[クロスハッチ接着性(Cross-Hatch Adhesion)]

・硬化後
・ハンダ後

【0177】[可燃性(UL-94 VTM-0)]

基板：両側の銅を化学エッチングで除去したTecLam(商

・結果
・総燃焼時間(秒)

Tパターンを積層したPyralux(登録商標)LF9110
*1

合格 6/10合格 9/10合格
合格 合格 合格

基板：化学的に清浄されたPyralux(登録商標)LF9110*1

合格 合格 合格
合格 合格 合格

品名)FNC111*2

VTM-0 VTM-0 VTM-0
18 13 18

【0178】[耐薬品性]

10*1

基板：化学的に清浄されたPyr lux(登録商標) L F 9 1

・10% H ₂ SO ₄	合格	合格	合格
・イソプロピルアルコール	合格	合格	合格
・10% NaOH	合格	合格	合格

【0179】

[IPA浸漬前/後の鉛筆硬度(Pencil hardness)]

・前/後

HB/2B HB/2B HB/2B

【0180】*1 Pyr lux R L F 9 1 1 0は、イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー(E. I. du Pont De Numours and Co.)から商業的に入手可能な、1ミルKapton(登録商標)ポリアミドフィルム、1ミルのアクリル酸接着剤、および1oz/ft²の銅箔の積層体である。

の両側に塗布し硬化した1ミルのエポキシ系接着剤を用いて1oz/ft²銅箔を積層した積層体である。

【0182】[実施例10] 実施例10は、臭素化コポリマバインダ、臭素化ジアクリレートモノマー、および臭素化非反応性添加物を含有する難燃性組成物を示す。これらは、あらかじめ、実施例7～9に示したように、1.4μ低粘着性下層と共に被覆した、1ミルのMylar(登録商標)ポリエチレンテレフタレートフィルム上に被覆される：

【0183】

実施例10

実施例6

【0184】

[特性]

透明までの時間(秒)

18

階段光学くさび(Stepwedge) 応答

1-9

硬化条件

160℃/1時間

【0185】[曲げおよび折り返し(Bend & Crese)]

基板：一方側の銅をエッチングで除去し、他方側にM I

Tパターンを積層したPyr lux(登録商標) L F 9 1 1 0
*1

・硬化後	合格
・ハンダ後	合格

【0186】[クロスハッチ接着性(Cross-Hatch Adhesion)]

基板：化学的に清浄されたPyr lux(登録商標) L F 9 1
1 0*1

・硬化後	合格
・ハンダ後	合格

【0187】[可燃性(UL-94 VTM-0)]

基板：両側の銅を化学エッチングで除去したTecLam(商

品名) F N C 1 1 1*2

・結果	VTM-0
・総燃焼時間(秒)	13

【0188】[耐薬品性]

*1

基板：化学的清浄したPyr lux(登録商標) L F 9 1 1 0

・10% H ₂ SO ₄	合格、僅かにhalo
・イソプロピルアルコール	合格
・メチルエチルケトン	合格
・10% NaOH	合格

【0189】

[IPA浸漬前/後の鉛筆硬度]

・前/後

HB/2B

【0190】*1 Pyr lux R L F 9 1 1 0は、イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー(E. I. du Pont De Numours and Co.)から商業的に入手可能な、1ミルKapton(登録商標)ポリアミドフィル

ム、1ミルのアクリル酸接着剤、および1oz/ft²の銅箔の積層体である。

【0191】*2 TecLam(商品名) F N C 1 1 1は、イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・アンド・カン

パニー (E. I. du Pont De Nemours and Co.) から商業的に入手可能で、Kapton (登録商標) ポリイミドフィルム

の両側に塗布し硬化した 1 ミルのエポキシ系接着剤を用いて 1 o z / f t ² 銅箔を積層した積層体である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶ 識別記号

C O 9 D 125/18

133/04

135/00

175/16

H O 5 K 3/28

// C O 8 F 8/32

C O 8 G 18/67

18/80

F I

C O 9 D 125/18

133/04

135/00

175/16

H O 5 K 3/28

D

C O 8 F 8/32

C O 8 G 18/67

18/80

(72) 発明者 ユィエーリン リー
アメリカ合衆国 43220 オハイオ州 コ
ロンバス ハンプトン レーン 5270

(72) 発明者 フランク レオナード シャット, ザー
ード
アメリカ合衆国 19806 デラウエア州
ウィルミントン ウェスト 17 ティーエ
イチ ストリート 2305